

LE DOSAGE DE L'ACIDE SUCCINIQUE DANS LES VINS

THÈSE

Présentée et publiquement soutenue
devant la Faculté de Pharmacie de Montpellier

Le 29 Novembre 1944

par

Roger MARIGNAN

Assistant, Chef de Travaux délégué
à la Faculté de Pharmacie

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTEUR D'ÉTAT EN PHARMACIE

JURY

{ MM. P. JAULMES, professeur, *Président*
A. ASTRUC, Doyen
E. CANALS, professeur

} *assesseurs*

1944

IMPRIMERIE ARISTIDE QUILLET — MONTPELLIER

LE DOSAGE
DE L'ACIDE SUCCINIQUE
DANS LES VINS

LE DOSAGE DE L'ACIDE SUCCINIQUE DANS LES VINS

THÈSE

Présentée et publiquement soutenue
devant la Faculté de Pharmacie de Montpellier

Le Novembre 1944

par

Roger MARIGNAN

Assistant, Chef de Travaux délégué
à la Faculté de Pharmacie

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTEUR D'ÉTAT EN PHARMACIE

JURY

{ MM. P. JAULMES, professeur, *Président*
A. ASTRUC, Doyen
E. CANALS, professeur

} *assesseurs*

1944

IMPRIMERIE ARISTIDE QUILLET — MONTPELLIER

Faculté de Pharmacie de Montpellier

ADMINISTRATION

MM.

A. ASTRUC (O. ✱, I. P. ☉)	<i>Doyen.</i>
E. CANALS (I. P. ☉)	<i>Assesseur.</i>
TOURRETTE (I. P. ☉)	<i>Secrétaire.</i>

PROFESSEURS

MM.

A. ASTRUC (O. ✱, I. P. ☉)	<i>Pharmacie galénique et pharmacodynamie</i>
C. HOLLANDE (I. P. ☉)	<i>Zoologie et Microbiologie.</i>
A. JUILLET (I. P. ☉)	<i>Botanique et Matière médicale.</i>
E. CANALS (I. P. ☉)	<i>Physique.</i>
P. JAULMES (A. ☉)	<i>Analyse et Toxicologie.</i>
R. DOLIQUE (A. ☉)	<i>Chimie minérale et Pharmacie industrielle.</i>
J. GIROUX, professeur sans chaire..	<i>Pharmacodynamie</i>
R. GRANGER, chargé du cours	<i>Chimie organique.</i>
P. CASTEL (A. ☉) chargé du cours..	<i>Pharmacie chimique.</i>

DOYEN HONORAIRE

M. G. MASSOL (✱, I. P. ☉, ☿)

PROFESSEURS HONORAIRES

MM.

M. MOUSSERON, (A. ☉), professeur à la Faculté des Sciences.
A. FAUCON (O. ✱, I. P. ☉, ☿, C. ✱, G. O. ✱)

CHARGÉS DE COURS COMPLÉMENTAIRES

MM.

A. JUILLET (I. P. ☉)	<i>Botanique.</i>
E. CANALS (I. P. ☉)	<i>Hydrologie.</i>
P. JAULMES (A. ☉)	<i>Toxicologie.</i>
R. DOLIQUE (A. ☉)	<i>Pharmacie industrielle.</i>
N.	<i>Chimie biologique</i>
R. GRANGER	<i>Chimie organique.</i>
J. GIROUX	<i>Physiologie.</i>
J. SUSPLUGAS	<i>Cryptogamie et Zoologie.</i>
L. ASTRUC	<i>Législation pharmaceutique.</i>

CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

MM.

L. FARRÉ (I. P. ☉)	<i>Chimie et Pharmacie.</i>
SUSPLUGAS	<i>Histoire naturelle.</i>
N.	<i>Chimie.</i>

NOTA. — La Faculté de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui sont présentées.



A LA MÉMOIRE DE MA GRAND-MÈRE

A MON PÈRE, A MA MÈRE

Faible témoignage de ma profonde reconnaissance et
de ma grande affection.

A MON FRÈRE, A MA BELLE-SŒUR

A MON NEVEU

A TOUS LES MIENS

A MES AMIS

A MON MAÎTRE ET PRÉSIDENT DE THÈSE

MONSIEUR LE PROFESSEUR P. JAULMES

Professeur de Chimie Analytique et de Toxicologie.

A MONSIEUR LE DOYEN A. ASTRUC

Professeur de Pharmacie Galénique et Pharmacodynamie

Correspondant National de l'Académie de Médecine
Officier de la Légion d'Honneur.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR E. CANALS

Professeur de Physique.

A TOUS MES MAÎTRES DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

AVANT-PROPOS

Monsieur le Professeur JAULMES me fit l'honneur de m'admettre dans son laboratoire tout au début de ma vie universitaire. Le jeune étudiant que j'étais alors, trouva là le domaine idéal pour sa formation scientifique. Ce maître si dévoué m'a prodigué au cours des années que j'ai passées auprès de lui, dans cette atmosphère si amicale qu'il sait créer, l'aide la plus précieuse et les conseils les plus éclairés. Je suis heureux de le remercier ici simplement, mais très sincèrement pour tout ce qu'il a fait pour moi tant pour mon développement intellectuel que pour ma carrière universitaire. Je m'efforcerai, jour après jour, de suivre l'exemple de ce maître qui se donne tout entier à sa tâche, à ses élèves, à tous ceux qui s'adressent à lui pour solliciter son aide et son appui.

Monsieur le Doyen ASTRUC n'a cessé de me témoigner au cours de mes études pharmaceutiques sa bienveillance et sa sollicitude, dont il me donne aujourd'hui une nouvelle preuve en acceptant de faire partie du Jury de cette Thèse. J'ai toujours trouvé auprès de lui l'accueil le plus cordial et sa grande bonté m'a fait bénéficier de sa longue expérience. Qu'il soit assuré de ma reconnaissance et de ma gratitude.

Lorsque je fus appelé à diriger les Travaux pratiques de Physique, Monsieur le Professeur CANALS montra la plus grande indulgence pour mon inexpérience : c'est grâce à sa compétence et à son talent pédagogique que j'ai pu mener à bien la tâche qu'il venait de me confier. Il m'a initié avec patience et dévouement à cette discipline nouvelle pour moi. Je voudrais le remercier pour cette preuve de bienveillance

qu'il me témoigna ainsi et qu'il n'a cessé de me manifester depuis. Les enseignements et les principes que j'ai reçus de lui seront toujours pour moi les meilleurs guides.

Je voudrais exprimer ici à tous mes Maîtres de la Faculté qui ont si grandement contribué à ma culture scientifique, mes remerciements pour l'intérêt qu'ils m'ont témoigné en toutes circonstances.

INTRODUCTION

Les acides organiques formant ce que l'on appelle « l'acidité fixe » des vins sont : l'acide tartrique qui est le plus abondant, le plus fortement acide ; l'acide malique bien voisin du précédent et difficile à l'en séparer ; l'acide lactique que l'on trouve dans la plupart des vins ; l'acide citrique existant dans le moût et souvent dans le vin ; l'acide glycuronique signalé par plusieurs auteurs (1) et enfin l'acide succinique.

L'acide succinique est répandu dans de nombreux éléments naturels. Sa principale source est le succin ou ambre jaune, résine fossile d'origine végétale. En 1923 on l'avait déjà trouvé dans au moins trente trois plantes diverses parmi lesquelles : laitue, fleur de chélidoine, absinthie, raisin vert (2), anémone, mûre, framboise, cerise, pomme, etc. On a également constaté sa présence dans le thymus de veau, la glande thyroïde, la rate et le cerveau de bœuf (3) ainsi que dans le sang humain.

Il est produit par plusieurs processus fermentaires, comme la fermentation alcoolique. Aussi existe-t-il normalement dans le vin et divers autres liquides fermentés tels que le cidre (4).

(1) CHOUCHEK. — *Ann. Fals. Fraudes*, 1928, p. 198.

VENTRE. — *Ann. des Fermentations*, 1939, 5, p. 13 et 74.

(2) BRUMMER et BRANDEBOURG. — *Bull. Soc. Chim.*, 1877, 28, p. 78.

Deutsche Chemische Gesellschaft, 9, p. 982.

(3) SHIMIZU. — *Bioch. Zeit.*, 1921, 117, p. 252.

(4) BOUSSINGAULT. — *Ann. Chim. et phys.*, (4), 8, p. 223.

C'est en 1847 que le Dr. SCHMIDT (1) signala pour la première fois la présence de l'acide succinique dans tous les liquides fermentés. Ces premières observations avaient peu éveillé l'attention et étaient tombées dans l'oubli lorsque PASTEUR retrouva l'acide succinique parmi les produits de la fermentation alcoolique. Il a montré que la transformation du sucre sous l'action de la levure donnait outre l'alcool et le gaz carbonique, du glycérol et de l'acide succinique; selon le bilan qu'il établit, 100 grammes de sucres donneraient 48 grammes d'alcool et 0 g 5 à 0 g 6 d'acide succinique; il y aurait donc, selon lui, en moyenne 1 gramme d'acide succinique pour 100 grammes d'alcool naturel.

Cette proposition a été vérifiée par certains auteurs et en particulier par VON DER HEIDE et BARAGIOLA (2) et RAU. Pourtant d'autres l'ont infirmée tels que TONDUZ (3) qui a retrouvé moins d'acide succinique que ne l'indique cette règle et KUNZ a constaté que le rapport alcool/acide succinique était très variable. D'ailleurs Pasteur lui-même indiquait que les proportions pouvaient varier mais dans des limites assez étroites, suivant les conditions de la fermentation; selon lui, il se forme d'autant plus de glycérine et d'acide succinique que la fermentation est plus longue et se fait avec de la levure plus épuisée ou bien que le milieu est moins acide.

D'après VENTRE (4) le taux de cet acide dans les vins normaux peut varier de 0 g 6 à 1 g 3 par litre. Pour LA-

(1) SCHMIDT. — *Hand-Wörterb. der Chem.*, V, Liebig, 1^{re} édit., t. III.

(2) VON DER HEIDE et BARAGIOLA. — *Landw. Jahrbücher*, 1910, p. 1041.

(3) TONDUZ. — *Travaux de Chimie alimentaire et d'Hygiène*, 1920, II, p. 51.

(4) VENTRE. — *Traité de Vinification pratique et rationnelle*, Montpellier, Dubois-Poulain, édit.

BORDE (1) la proportion d'acide succinique dans ces mêmes vins est de 0 g 70 par litre d'une façon constante.

Quoi qu'il en soit, on voit donc que la quantité de cet acide contenue dans un vin est assez appréciable et en fait un des plus importants produits secondaires de la fermentation alcoolique.

Aussi devrions-nous nous attendre à ce que son dosage soit pratiqué. Il n'en est rien : on le néglige toujours dans les analyses courantes et même dans les recherches frauduleuses bien que sa détermination puisse rendre de grands services.

Cela tient essentiellement au fait que ce dosage présente de grandes difficultés. Nombreuses cependant ont été les méthodes indiquées mais elles sont toutes longues, délicates et aussi imprécises.

C'est pourquoi nous nous sommes appliqué dans notre travail à rechercher un procédé de dosage qui soit à la fois plus simple et plus sûr.

(1) LABORDE. — C. R., 1917, 165, p. 793.

PREMIÈRE PARTIE

LES DIFFÉRENTES MÉTHODES DE DOSAGE DE L'ACIDE SUCCINIQUE DANS LE VIN

On conçoit aisément que la séparation et le dosage de l'acide succinique dans un milieu aussi complexe que le vin, soient des plus délicats.

C'est pourquoi, ainsi que nous l'avons déjà indiqué, nombreuses sont les méthodes qui ont été proposées.

Elles font appel à différentes propriétés de l'acide succinique, à savoir :

Sa *solubilité dans l'éther* qui permet à celui-ci de l'extraire de ses solutions aqueuses;

Sa *insolubilité de certains de ses sels*, en particulier ceux de baryum, calcium, fer, plomb, argent (pour des conditions spéciales du milieu);

Sa *remarquable résistance à l'oxydation*;
propriétés qui seront étudiées plus en détail dans la deuxième partie de notre travail.

Il est impossible de classer les méthodes de dosage d'une façon absolue en catégories bien délimitées, car le plus souvent elles font intervenir plusieurs des propriétés ci-dessus.

Première méthode basée uniquement sur la solubilité de l'acide succinique dans l'éther.

Pour mettre en évidence la formation de l'acide succinique dans la fermentation, Pasteur (1), utilisait une méthode très

(1) PASTEUR. — *Ann. Chim et phys.*, 1860, 58, p. 323.

simple qui ne faisait intervenir que la solubilité de l'acide succinique dans l'éther.

Le liquide fermenté était évaporé et le résidu traité à diverses reprises par de l'éther que l'on abandonnait ensuite à une évaporation spontanée. On obtenait ainsi de l'acide succinique. PASTEUR reconnaît lui-même qu'il est impossible dans ces conditions d'obtenir un acide pur car d'autres corps tels que le glycérol sont également entraînés. Ce procédé peut convenir à mettre en évidence l'acide succinique, mais ne convient pas pour sa détermination quantitative.

On ne peut donc pas baser un dosage uniquement sur la solubilité de l'acide succinique dans l'éther. C'est pourquoi il dut faire appel en plus à une autre propriété de cet acide : l'insolubilité de son sel de calcium dans l'alcool à 80°.

Méthodes faisant appel à l'insolubilité du succinate de calcium.

Pour doser l'acide succinique dans un produit de fermentation, PASTEUR, se basant sur la remarque faite plus haut, indique le mode opératoire suivant : le résidu de l'évaporation du liquide fermenté est traité par un mélange éthéro-alcoolique qui dissout l'acide succinique mais également le glycérol. On évapore le liquide d'épuisement et on neutralise par l'eau de chaux. Après avoir évaporé à nouveau, on reprend le résidu par alcool + éther qui ne dissout que le glycérol. Le succinate de chaux reste à l'état cristallin.

Cette méthode, si elle a l'avantage d'être relativement simple, est, par contre, sujette à de nombreuses causes d'erreur. D'ailleurs PASTEUR reconnaissait que le succinate de chaux ainsi obtenu est souillé d'une petite quantité de matières extractives et d'autres sels; aussi proposait-il de le purifier par un lavage à l'alcool à 80°. Malgré cette précaution ce procédé est fortement erroné et a été abandonné.

Signalons que LABORDE (1), beaucoup plus tard, mit à profit également l'insolubilité du succinate de calcium : il se base sur la séparation des sels de calcium par l'alcool à 85° plus ou moins acidifié par l'acide acétique.

Méthodes basées sur l'insolubilité du succinate de baryum.

MULLER (2) signale que dans les conditions opératoires indiquées par PASTEUR, l'acide lactique passe également dans l'éther et il propose de séparer l'acide succinique non plus sous forme de sels de calcium mais en transformant le mélange des deux acides ainsi isolés en leurs sels barytiques puis en reprenant par de l'alcool à 80-83° où le lactate de baryum seul se dissout, tandis que le succinate y est totalement insoluble.

Cette méthode est également sujette à diverses causes d'erreur. Nous verrons par la suite, au cours de la deuxième partie de ce travail, que MULLER ne pouvait pas isoler de l'acide succinique pur dans ces conditions, de nombreux autres constituants du vin étant également entraînés par l'éther.

Mais nous voyons apparaître ici une méthode faisant intervenir l'insolubilité du succinate de baryum dans l'alcool à 80°, propriété qui a été reprise par d'autres auteurs.

RAU (3), en particulier, au lieu d'épuiser l'extrait de vin par l'éther ou un mélange éthéro-alcoolique, le traite par l'alcool et précipite ensuite en milieu alcoolique fort par addition de nitrate de baryum, les malate, tartrate et succinate de baryum. Il sépare alors les acides ainsi isolés par un traitement qui est long et compliqué.

(1) LABORDE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1918, 23 p. 447.

— *C. R.*, 1917, 165, p. 793.

(2) MULLER. — *Bull. Soc. Chim.*, 1896, 15, p. 1204.

(3) RAU. — *Rev. Chim. Anal.*, 1892, 2, p. 215.

Beaucoup plus récemment, ESPIL (1) précipite directement dans le vin préalablement concentré et débarrassé des peccines, les tartrate, malate et succinate de baryum. Le précipité est repris d'une manière différente de celle de RAU. Il le décompose par l'acide chlorhydrique, évapore en présence de sulfate de potassium et obtient ainsi une masse contenant avec les trois acides des sulfates et des chlorures. Cette poudre est épuisée à froid par une solution saturée d'acide succinique dans l'éther; dans le résidu se trouve l'acide succinique que l'on dose acidimétriquement.

De tout cela, nous pouvons déduire que l'utilisation de la propriété de l'acide succinique d'être soluble dans l'éther ne permet pas à elle seule de doser cet acide par action directe de l'éther sur l'extrait du vin, ainsi que l'avait fait PASTEUR.

Aussi les auteurs ont-ils dû faire intervenir, en outre, une autre propriété (insolubilité des succinates de calcium ou de baryum) pour isoler, en quelque sorte, l'acide succinique des autres substances qui avaient été entraînées en même temps par le solvant.

Mais avec le succinate de baryum d'autres sels précipitent également et on est alors amené à opérer une nouvelle séparation. La solution préconisée par RAU n'étant en aucune manière satisfaisante, les chercheurs ont alors fait appel à une troisième propriété caractéristique de l'acide succinique à savoir : sa grande résistance à l'oxydation.

Ils ont essayé de trouver un agent oxydant qui puisse détruire les acides organiques précipités préalablement sous forme de sels de baryum, mais qui laisserait intact l'acide succinique.

KUNZ (2) a utilisé pour cela le permanganate de potassium en milieu sulfurique.

(1) ESPIL. — *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, p. 1626.

(2) KUNZ. — *Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungsmittel*, 1903, p. 721, d'après *Ann. Chim. Anal.*, 1904, p. 30.

Les grandes lignes de sa méthode seront donc les suivantes :

1^o Précipitation en milieu alcoolique fort du succinate de baryum; en même temps précipitent les tartrate et malate de baryum ainsi d'ailleurs que des corps extractifs.

2^o Attaque du précipité par le permanganate de potassium sulfurique qui détruira complètement les acides tartrique et malique et les corps extractifs mais qui ne touchera pas à l'acide succinique.

3^o Extraction de cet acide par l'éther.

4^o Enfin dosage argentimétrique de l'ion succinique qui est nécessaire, car des traces d'autres acides peuvent également se trouver dans le produit final.

Cette méthode est certainement la meilleure que nous ayons à notre disposition actuellement. Elle peut cependant faire l'objet de quelques critiques ainsi que l'on s'en apercevra tout au long de la deuxième partie de notre travail.

Un reproche que nous pouvons lui faire dès à présent, est qu'elle demande des manipulations fort nombreuses ainsi qu'on pourra s'en rendre compte à la lecture de la technique que nous décrivons maintenant.

150 cm³ de vin évaporés au bain-marie à 100 cm³ sont additionnés après refroidissement de 4 g de baryte hydratée pulvérisée (5 g pour les vins rouges) qu'on dissout en agitant; on ajoute 3 cm³ de chlorure de baryum au 1/9. On complète à 150 et filtre.

100 cm³ de filtrat sont chauffés à reflux pendant 10 minutes; après refroidissement on fait passer un courant de gaz carbonique puis on transvase dans une capsule et évapore au bain-marie à consistance sirupeuse (les parties qui restent adhérentes à la fiole sont dissoutes par addition de deux à trois gouttes d'acide chlorhydrique).

Le résidu de l'évaporation est repris par 20 cm³ d'eau et on ajoute 80 cm³ d'alcool à 95°. On abandonne au repos pendant 1 à 2 heures. Le précipité formé est filtré à la trompe à vide et lavé à l'alcool. On le met en suspension avec 50 cm³ d'eau et après avoir ajouté 15 cm³ d'acide sulfurique dilué au

quart, on chauffe au bain-marie. Dans la solution chaude on fait couler d'abord par petites quantités une solution de permanganate de potassium à 5 p. 100 jusqu'à ce que le liquide prenne une coloration rouge sombre persistant pendant 3 à 5 minutes; on détruit l'excès de permanganate par un peu de sulfate ferreux et évapore à 50 cm³. On épuise avec de l'éther lavé à l'eau et exempt d'alcool dans l'appareil de Scharcherl; après 14 à 16 heures d'extraction, on distille l'éther et on dissout le résidu de l'extraction dans un peu d'eau chaude; on filtre et évapore à siccité.

On titre par la soude N/10 en présence de phénolphthaléine. Comme des traces d'acide sulfurique et d'acide acétique peuvent être entraînées, on dose l'acide succinique à l'état de sel d'argent. On ajoute 20 à 25 cm³ de nitrate d'argent N/10. On amène à 100 cm³, on filtre et dans 50 cm³ on titre l'argent en excès.

Nous avons relaté en détail le procédé proposé par KUNZ car, comme nous l'avons déjà dit plus haut, il nous paraît le meilleur actuellement en notre possession et que, d'autre part, il est à la base même de nos recherches.

HEIDE SCHWENCK (1) décrit une méthode qui est calquée sur celle de KUNZ avec quelques très légères modifications. On y retrouve également précipitation des sels de baryum en milieu alcoolique, destruction des corps étrangers par le permanganate de potassium sulfurique, extraction de l'acide succinique par l'éther et dosage argentimétrique.

De même MESTREZAT (2) a repris en quelque sorte le travail de KUNZ mais l'a modifié dans certains détails opératoires. Il se base encore sur l'insolubilité dans l'alcool des malate, tartrate et succinate de baryum; mais ensuite la séparation des divers acides est différente. Méthode qui ne présente pas un bien grand intérêt et qui est plus compliquée que les précédentes.

(1) HEIDE SCHWENCK. — *Rev. Chim. Anal.*, 1913, 21, p. 81.

(2) MESTREZAT. — *C. R. Ac. Sc.*, 1906, 143, p. 185.

MUTTELET (1) extrait en milieu alcoolique l'acide succinique sous forme de sel de baryum, comme dans la méthode de KUNZ, et le baryum est précipité sous forme de sulfate.

Nous pouvons également rattacher ici le procédé décrit par POZZI-ESCOT (2) qui est basé lui-aussi sur l'insolubilité du succinate de baryum. Le vin neutralisé est débarrassé des sulfates, phosphates, oxalates au moyen du chlorure de baryum; on élimine les tannins, les albuminoïdes, les acides citrique et tartrique par l'oxalate de plomb. Il ne reste plus en solution que les acides malique et succinique. On détruit le premier par le permanganate de potassium et on précipite enfin le succinate de baryum par addition d'alcool et de chlorure de baryum. On termine par le dosage de l'alcalinité des cendres.

Viennent ensuite toute une série de méthodes que nous avons classées à part. Elles sont moins intéressantes, exceptée celle de MM. SÉMICHON et FIANZY.

Méthodes basées sur l'insolubilité du succinate de plomb et du succinate de fer.

En mélangeant des solutions d'acétate de plomb et de succinate de sodium, on obtient la précipitation du succinate neutre de plomb $C_8H_4Pb_2O_8$ peu soluble dans l'eau.

Le succinate de fer qui se forme par addition de chlorure ferrique est un sel basique de formule $Fe(OH)_6H_4O_4$, également peu soluble.

MACAGNO (3) se basant sur ces deux propriétés indique pour le vin le mode opératoire suivant : un litre de vin est mis à digérer avec de l'hydrate plombique et évaporé au bain-

(1) MUTTELET. — d'après *Ann. Fals. et Fraudes*, 1932, 25, p. 416.

(2) POZZI-ESCOT. — *Rev. Chim. Anal.*, 1908, 16, p. 439.

C. R. Ac. Sc., 1908, 147, p. 600.

(3) MACAGNO. — *Bull. Soc. Chim.*, 1875, 24, p. 288.

marie. On reprend le résidu par de l'alcool absolu et élimine le plomb en excès par le gaz carbonique. On filtre, évapore à nouveau ce qui permet d'obtenir le glycérol. Les sels de plomb sont épuisés par l'alcool et traités par le nitrate d'ammonium; on élimine le plomb par l'hydrogène sulfuré, neutralise par l'ammoniaque et précipite enfin le succinate de fer par addition de chlorure ferrique. Mais dans ces conditions, ce produit n'est pas pur. En effet, le précipité plombique renferme du tannate de plomb et à la fin de l'opération le tannin donne un précipité ferrique qui vient ainsi fausser par excès le dosage.

ALBAHARY (1) préconise de même une méthode de séparation et de dosage de l'acide succinique dans les végétaux. La solution contenant les divers acides est traitée par l'acétate de plomb. Dans le précipité il élimine l'acide malique par dissolution dans l'acide acétique. Le résidu contient alors les sels des acides oxalique, succinique, tartrique et citrique. Après avoir éliminé le plomb, il sépare successivement l'acide tartrique sous forme de tartrate de potassium, l'acide oxalique sous forme d'oxalate de calcium. Il précipite alors l'acide succinique par une solution de chlorure ferrique qui donne du succinate de fer que l'on peut peser.

Méthode de MM. Sémichon et Flanzky (2)

Nous avons mis à part la méthode proposée par MM. SÉMICHON et FLANZKY car elle ne trouve sa place dans aucune des catégories précédentes.

Son principe en est le suivant :

De toutes les matières constitutives du vin et des liquides fermentés, seuls l'acide succinique et l'acide acétique sont

(1) ALBAHARY. — *Ann. Fals. Fraudes*, 1912, p. 147.

(2) SÉMICHON et FLANZKY. — *Ann. Fals. Fraudes*, 1932, 25, p. 416.

inattaqués par le mélange sulfo-chromique dans les conditions précisées par les auteurs. Tous les autres composés donnent ou des acides gras, ou du gaz carbonique et de l'eau, et aucune substance organique ne donne ainsi de l'acide succinique. Sur cette inoxydabilité est basée leur méthode.

Dans ses grandes lignes elle consiste à traiter directement le vin par un mélange d'acide chromique et d'acide sulfurique. On chasse ensuite l'acide acétique par un courant de vapeur d'eau. Le liquide ne contient alors que de l'acide succinique mais avec de l'acide chromique en excès. On élimine ce dernier corps par le sulfhydrate d'ammonium et l'ammoniaque : le filtrat renferme du succinate d'ammoniaque et du sulfate d'ammoniaque que l'on précipite par l'alcool. Il suffit d'évaporer le filtrat et de peser le succinate d'ammoniaque qui est très stable.

Cette méthode a l'avantage d'éviter l'isolement préalable de l'acide succinique sous forme de sel insoluble (de baryum ou autre) isolement qui est toujours long et difficile. Elle simplifie donc le mode opératoire puisqu'on fait agir directement sur le vin un oxydant capable d'éliminer les substances gênantes à l'exception de l'acide succinique. C'est d'ailleurs ce but que nous nous sommes efforcé d'atteindre.

Mais la méthode de MM. SÉMICHON et FLANZY a l'inconvénient d'introduire dans la solution à doser un réactif en excès difficile à éliminer : l'acide chromique. Et ceci en est certainement le point le plus délicat.

Méthodes diverses.

Citons encore pour mémoire :

— Le dosage de l'acide succinique proposé par GREY (1) qui diffère peu de celui de PASTEUR;

(1) EGERTON CHARLES GREY. — *Bull. Soc. Chim.*, 1917, 21, p. 136.

— l'emploi du chlorure de benzyle par WETTSTEIN (1) pour éliminer les acides malique et tartrique; dans le filtrat l'acide succinique est précipité sous forme de sel basique de fer;

— les travaux de DUTOIT et DUBOUX (2) qui utilisent la conductibilité électrique pour séparer les trois acides : tartrique, malique et succinique. La solution à analyser étant introduite dans une cuve à résistance, on ajoute le réactif précipitant par petites portions et on note la conductibilité après chaque addition.

Conclusion de cette étude.

Cette revue rapide que nous venons de faire est incomplète : nombreux sont encore les procédés de dosage de l'acide succinique dans le vin. Mais nous l'avons schématisée le plus possible en ne gardant que les méthodes principales, celles de base, de manière à la rendre plus compréhensible et à en dégager plus aisément les conclusions qui s'imposent.

Nous avons déjà indiqué les causes d'erreur auxquelles sont en butte les premières méthodes basées uniquement sur la solubilité de l'acide succinique dans l'éther.

Les procédés basés sur l'insolubilité des succinates de plomb et de fer donnent d'une manière générale un acide succinique impur; aussi ne doit-on leur accorder aucun crédit.

Nous avons donné notre préférence à la méthode de KUNZ qui paraît la plus précise parce qu'elle utilise pour séparer l'acide succinique trois des caractères les plus spécifiques de cet acide. Cette technique est d'ailleurs celle qui est généralement adoptée par les œnologues si bien qu'elle est la seule que l'on trouve décrite dans les traités d'œnologie.

(1) WETTSTEIN ERVIN. — *Magyar Ampelol. Evkonyv.*, 1935, 9 p. 429.

(2) DUTOIT et DUBOUX. — *Bull. Soc. Chim.*, 1913, 13, p. 832.

Nous restons cependant un peu sceptique, d'une manière générale, sur les procédés qui utilisent la précipitation des sels de calcium ou de baryum car des pertes peuvent se produire lors de ces précipitations. De plus on doit reconnaître que ce procédé est très long, compliqué, au point qu'il décourage généralement les œnologues.

Du travail de MM. SÉMICHON et FLANZY nous retiendrons surtout l'idée très intéressante de faire agir l'agent oxydant différenciateur directement sur le vin.

DEUXIÈME PARTIE

TRAVAUX PERSONNELS

Après avoir examiné les différentes méthodes qui ont pu être proposées pour doser l'acide succinique dans les vins et après un certain nombre d'essais préliminaires, nous nous sommes rendu compte que la précipitation complète des sels dits insolubles de cet acide étaient en réalité plus difficile qu'il ne paraissait au premier abord, que ce procédé nécessitait des manipulations de longue durée et incommodes. Au contraire, l'emploi d'un oxydant permet d'éliminer un grand nombre de substances gênantes et on peut à priori espérer trouver un oxydant qui n'attaque pas l'acide succinique puisque ce dernier a la priorité absolument remarquable d'être résistant à ces agents. Un autre caractère assez particulier à l'acide succinique est sa solubilité dans l'éther. L'emploi des appareils appelés « perforateurs » qui permettent le lavage par un grand volume d'éther d'un volume limité de liquide, pouvait nous faire penser qu'il serait facile d'extraire l'acide succinique à l'état de pureté de la solution provenant du traitement par un oxydant.

Un procédé basé seulement sur ces deux propriétés les plus caractéristiques de l'acide succinique : sa résistance à l'oxydation et sa solubilité dans l'éther, n'a pas encore été proposé. Nous avons pensé qu'il y aurait intérêt à essayer d'en établir les bases et le mode opératoire.

Pour pouvoir étudier un procédé d'isolement et de séparation de l'acide succinique, il est évidemment indispensable de savoir doser exactement cet acide. Aussi, avant toute

chose, notre étude a-t-elle consisté à étudier un dosage simple et spécifique de ce corps.

Les liquides dans lesquels on a oxydé les différents acides mélangés à l'acide succinique, restant toujours relativement complexes il nous a été nécessaire de commencer par étudier les conditions d'extraction de l'acide succinique par lavage à l'éther d'un tel milieu avant d'étudier les conditions de l'oxydation différentielle.

Si bien que le plan de notre étude est établi logiquement suivant l'ordre inverse dans lequel les opérations seront effectuées lorsque la méthode sera mise en œuvre.

Chapitre 1 : Dosage de l'acide succinique par argentimétrie.

Chapitre 2 : Étude de l'entraînement à l'éther en ampoule à décantation et dans un laveur à marche continue (perforateur).

Chapitre 3 : Recherche d'une méthode d'oxydation différentielle.

Chapitre 4 : Exposé d'une nouvelle méthode de dosage de l'acide succinique dans les vins.

CHAPITRE PREMIER

LE DOSAGE ARGENTIMÉTRIQUE DE L'ACIDE SUCCINIQUE

La manière la plus simple de doser l'acide succinique sitôt après son extraction est évidemment le dosage acidimétrique à l'aide d'une solution titrée de soude.

Nos efforts ont d'ailleurs tendu vers une extraction de cet acide assez parfaite pour que ce dosage soit possible et suffisant. Nous verrons ce que nous pouvons penser de l'application de ce procédé dans la technique définitive. Mais cette méthode de dosage est très loin d'être assez spécifique pour qu'elle puisse nous servir dans notre étude des différentes phases du procédé dont nous avons indiqué le principe un peu plus haut. Il nous fallait une méthode de dosage qui ne nous donne que l'acide succinique contenu dans une solution.

Le dosage argentimétrique habituel nous paraît suffisamment répondre à notre désir pour que nous puissions l'utiliser dans ce but.

Le succinate d'argent est un sel peu soluble dans l'eau; aussi a-t-on, depuis longtemps, basé sur cette propriété le dosage de l'ion succinique.

On emploie une méthode voisine de celle de CHARPENTIER-VOHLARD pour les chlorures avec cependant un certain nombre de différences très importantes.

D'une part, l'acide succinique lui-même ne précipitant pas le nitrate d'argent, il est nécessaire de le saturer au préalable par une base pour que ce soit l'ion succinique et non l'acide qui réagisse sur l'ion argent.

D'autre part, le succinate d'argent, s'il est peu soluble dans l'eau et l'acide acétique, est par contre très soluble dans les

acides minéraux. Aussi ne peut-on pas faire sa précipitation en milieu nitrique comme c'était le cas pour les chlorures.

Par suite les auteurs tels que KUNZ opèrent de la manière suivante : On neutralise l'acide succinique par la soude en présence de phénolphtaléine, on revient en milieu très légèrement acétique; on ajoute un excès connu de nitrate d'argent, on porte à volume déterminé (100 cm³) et filtre pour séparer le succinate d'argent insoluble en milieu faiblement acétique; sur une partie aliquote du filtrat (50 cm³) on titre l'excès d'ion argent par le thiocyanate de potassium en présence d'acide nitrique et d'alun de fer.

Ce procédé assez banal nous ayant donné des résultats très aberrants au premier abord, il nous a paru nécessaire d'étudier par le détail ce dosage et d'en préciser, si possible, les facteurs importants.

Les facteurs qui peuvent faire varier les résultats du dosage que nous avons étudié, sont les suivants :

Acidité de la solution,

influence du volume total et par conséquent étude de la solubilité du succinate d'argent,

influence du temps de précipitation,

— de divers ions étrangers en faisant varier la concentration en nitrate d'argent,

influence de la température.

Solution de nitrate d'argent.

Il est bien évident que le succinate d'argent étant très soluble dans l'acide nitrique, on ne devra pas employer pour sa précipitation une solution de nitrate d'argent stabilisée selon la méthode habituelle avec de l'acide nitrique.

Il nous faudra donc utiliser dans ce cas particulier, une solution de nitrate d'argent exempte de cet acide.

C'est ce que nous avons fait pour toutes les expériences qui suivent : nous avons utilisé une solution vingtinormale dont le pH , pris colorimétriquement, était de l'ordre de 6,5.

La conservation de cette solution presque neutre de nitrate d'argent est évidemment moins bonne qu'en milieu acide : il faudra la mettre soigneusement à l'abri de la lumière.

pH auquel a lieu la précipitation du succinate d'argent.

Le succinate d'argent étant très soluble dans les acides même dilués et, d'autre part, le nitrate d'argent précipitant très facilement en milieu alcalin, il nous a paru nécessaire de préciser entre quels pH il fallait se placer pour qu'on soit à l'abri de toute précipitation de l'oxyde d'argent et de toute solubilisation du succinate d'argent. Autrement dit, nous avons voulu préciser entre quels pH la précipitation se fait intégralement et correctement.

Dans une première expérience, nous avons déterminé à quel pH avait lieu la précipitation de l'oxyde d'argent. Pour cela un mélange de solutions de nitrate d'argent $N/20$ et d'acétate de sodium (ce dernier servant à tamponner le milieu) est additionné de soude $N/20$ jusqu'à apparition d'un très léger louche. Le pH du liquide, à ce moment-là, est de $7,9 \pm 0,1$. Il nous faudra donc dans la pratique, pour éviter la précipitation de l'oxyde d'argent, opérer la précipitation du succinate d'argent à un pH inférieur à 7,9. Or, lorsqu'on neutralise au préalable l'acide succinique par la soude en présence de phénolphthaléine, le pH est de l'ordre de 8,5. Par conséquent, il nous faudra revenir en milieu très légèrement acide; c'est ce que faisaient les auteurs en ajoutant une petite quantité d'acide acétique.

Dans une deuxième série d'expériences nous avons déterminé à quel pH la précipitation du succinate d'argent était totale et dans ce but nous avons suivi sa précipitation au fur et à mesure de la neutralisation de l'acide succinique.

La technique était la suivante :

Dans une série de ballons jaugés de 100 cm³, nous avons introduit dans chacun d'eux 10 cm³ d'une solution N/20 d'acide succinique et des quantités croissantes de soude de manière à ce que dans le premier ballon tout l'acide succinique soit libre (0 cm³ de soude) et à ce que dans les autres respectivement 10, 20 ... 90, 95 et 100 % de l'acide soit neutralisé. Nous avons alors ajouté dans chacun d'eux 15 cm³ de solution de nitrate d'argent N/20 (soit un excès de 50 % qui paraît a priori suffisant) et après avoir affleuré au trait de jauge, nous avons filtré. Dans 50 cm³ du filtrat on procède au dosage de l'ion argent en excès comme il a été indiqué précédemment. D'autre part nous avons mesuré le pH de chaque liquide par colorimétrie.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I et sont traduits par la courbe I.

TABLEAU I

Variation du pourcentage d'acide succinique dosé en fonction du pH

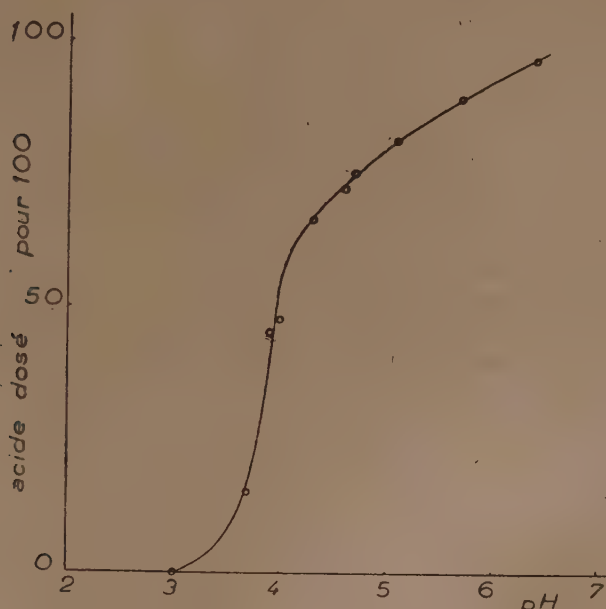
Dans 100 cm³ on a placé 10 cm³ d'acide succinique N/20. On a ajouté de la soude en quantité variable et 15 cm³ de NO₃Ag N/20. On a mesuré le pH et le pourcentage d'acide dosé.

Ballons..... N ^{os}	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
HONa N/10 en cm ³ ..	0	0,5	1	2,5	3	3,5	4	4,25	4,5	4,75	5
Acide succinique p. 100 saturé par HONa..	0	10	20	50	60	70	80	85	90	95	100
pH à $\pm$ 0,1.....	3	3,5	3,7	3,9	4	4,3	4,6	4,7	5,1	5,7	6,4
Acide succinique dosé par NO ₃ Ag p. 100..	0	7,5	15,5	45,5	48	67	72,8	75,6	82	90	97,5

Nous voyons donc que la précipitation du succinate d'argent est pratiquement totale lorsque le milieu atteint un pH de 6,4.

Par conséquent, pour éviter d'une part la précipitation de l'oxyde d'argent et d'autre part pour précipiter intégralement l'ion succinique il sera nécessaire de se placer dans une zone de pH allant de 6,5 à 7,8.

L'expérience nous a montré que si, après avoir neutralisé l'acide succinique par la soude en présence de phénolphtaléine, on ajoute une goutte de solution N/10 d'acide acétique, le pH est alors égal à 6,5. Par suite cette technique doit nous permettre de doser presque intégralement l'acide succinique. C'est ce que nous avons vérifié dans l'expérience suivante.



Courbe 1

10 cm³ d'une solution N/20 d'acide succinique sont neutralisés exactement au moyen d'une solution N/10 de soude en présence de phénolphtaléine. On ajoute une goutte d'acide acétique N/10 et 15 cm³ de nitrate d'argent N/20. Après avoir complété à 100 cm³, on filtre et dans 50 du filtrat additionnés de 5 cm³ d'acide nitrique au 1/2 et de 5 cm³ d'alun de fer ammoniacal à 10 %, on verse une solution de sulfocyanure de potassium N/20 jusqu'à virage de l'indicateur. Dans ces conditions nous avons retrouvé les 98 %

de l'acide initial. Nous verrons d'ailleurs par la suite le moyen d'améliorer le rendement de ce dosage. Mais pour le moment on peut admettre que cette technique nous donne des résultats satisfaisants.

Des expériences consignées dans le tableau I, nous pouvons tirer également un certain nombre de conclusions.

Dans le ballon N° 1 où tout l'acide succinique est libre, le nitrate d'argent ne donne aucun précipité. Au contraire, dans le N° II, l'acide succinique ayant été préalablement transformé en succinate de sodium a totalement précipité.

Nous voyons donc confirmé ici le fait que l'acide succinique ne précipite pas sous l'influence du nitrate d'argent et qu'il est nécessaire de le saturer au préalable par une base.

Dans ces conditions nous devons logiquement nous attendre à ce que dans les expériences 2,3 ... 9,10 où nous avons transformé en succinate de soude respectivement les 10,20 ... 90,95 % de l'acide succinique, nous retrouvions argentimétriquement ces pourcentages. Il n'en est rien.

C'est ainsi que dans le ballon N° 2 au lieu de retrouver 10 % de l'acide succinique, on n'en dose que 7,5 % ce qui correspond à un écart de 25 %.

Pour le ballon 3 l'écart est de 22,4 %; il est de 10 % pour le N° 4. D'une manière générale ces écarts sont d'autant plus faibles qu'il y a plus de succinate de soude; par conséquent il semble donc que lorsque la dilution des ions succiniques est trop grande, nous ayons des pertes par dissolution du succinate d'argent. Ceci nous a conduit à étudier la solubilité du succinate d'argent dans l'eau.

Solubilité du succinate d'argent. Produit de solubilité.

Afin de préciser la sensibilité du dosage argentimétrique de l'acide succinique, dosage qui est basé sur la faible solubilité du succinate d'argent dans l'eau, il nous a paru néces-

saire de mesurer cette solubilité. A partir de ce résultat nous avons pu calculer le produit de solubilité de ce sel.

Ainsi, au moyen de ces deux données, il nous était possible de calculer théoriquement le pourcentage de succinate d'argent qui précipite en présence d'un excès connu de nitrate d'argent.

MESURE DE LA SOLUBILITÉ DU SUCCINATE D'ARGENT.

1° Pensant à priori que le succinate d'argent était un sel très peu soluble dans l'eau, nous avons déterminé tout d'abord sa solubilité par des mesures de conductivité.

En effet, si nous désignons par S la solubilité en équivalent-gramme par litre, 1 équivalent est contenu dans un volume $v = \frac{1.000}{S}$ centimètres cubes. Si λ est la conductivité spécifique, la solution étant très diluée, on peut admettre que $\Lambda = \lambda v = \frac{1.000 \lambda}{S}$ correspond à la conductivité équivalente du soluté à dilution infinie. On peut donc déterminer la valeur de S si l'on connaît les conductivités ioniques des constituants.

Nous avons préparé pour ces mesures une eau dont la conductivité spécifique était de 2.10^{-6} mhos à 26° .

Une solution saturée de succinate d'argent dans cette eau a une conductivité de $76,5.10^{-6}$; la conductivité due au succinate d'argent est donc $\lambda = 74,5.10^{-6}$.

La valeur de Λ pour ce sel est

$$\Lambda = \Lambda_{(1/2 \text{ succinique})} + \Lambda_{(\text{argent})} = 61,2 + 64,8 = 126.$$

Par suite :

$$\frac{1000. 74,5. 10^{-6}}{S} = 126$$

$$\text{d'où la solubilité } S = \frac{1000. 74,5. 10^{-6}}{126} = 59,1.10^{-5} \text{ équiv. g par litre}$$

ce qui donne 0 g 0981 par litre à 26° .

2° La solubilité du succinate d'argent dans l'eau est donc assez appréciable et nous pouvons la mesurer par la méthode directe qui consiste à préparer une solution saturée de ce sel et à peser l'extrait d'une partie aliquote du filtrat.

Nos mesures ont donné pour la solubilité dans l'eau pure

0 g 086 par litre à 26°

ce qui représente un écart d'environ 12 % avec le résultat précédent.

PRODUIT DE SOLUBILITÉ.

Nous avons calculé à partir de ces résultats le produit de solubilité du succinate d'argent. Mais les résultats théoriques que nous avons obtenus pour la solubilité de ce sel en présence d'un excès de réactif précipitant, s'écartent très notablement des résultats expérimentaux que nous décrivons plus loin. Nous avons pensé que cet écart pouvait provenir du fait que nous avons utilisé pour la mesure de la solubilité du succinate d'argent une eau très pure (de conductivité) alors que nos autres expériences avaient été effectuées avec une eau distillée ordinaire fournie par un appareil de laboratoire à marche continue, comme dans la pratique courante du dosage de cet acide.

Nous avons alors mesuré la solubilité du succinate d'argent dans cette même eau de manière à pouvoir comparer nos résultats.

Et en effet dans ce cas la solubilité est notablement plus élevée puisqu'elle atteint 0 g 160 par litre à 26°. *

* Cette élévation de la solubilité est due, nous le verrons plus loin, à la présence de petites quantités de gaz carbonique dans cette eau, qui élève légèrement la solubilité du succinate d'argent.

Toutes nos expériences ont été effectuées avec la même eau, ce qui les rend comparables.

L'emploi d'une eau distillée ordinaire pour ces expériences, nous

La formule générale permettant de calculer le produit de solubilité P , est

$$P = p^p \cdot q^q \cdot c^{p+q}$$

formule dans laquelle q = nombre d'anions, p = nombre de cations et c la concentration moléculaire du sel en solution.

Dans le cas du succinate d'argent cette formule devient

$$P = 4 c^3$$

Le produit de solubilité de ce sel est donc $0,7 \cdot 10^{-10}$ pour nos mesures avec de l'eau de conductivité et $4,4 \cdot 10^{-10}$ dans le cas où on admet 0 g 160 par litre comme solubilité dans l'eau distillée ordinaire. Cette dernière valeur donne des résultats théoriques très voisins de ceux que nous avons obtenus dans les expériences que nous décrivons maintenant.

Précipitation du succinate d'argent en fonction de la dilution.

Afin de vérifier l'influence de la dilution nous avons mis en présence les mêmes quantités de succinate de sodium et de nitrate d'argent dans des volumes différents, l'azotate d'argent étant en large excès par rapport à l'acide succinique et le pH étant constant.

SOLUTION.

Pour ces expériences nous avons utilisé une solution de succinate de sodium préparée par neutralisation exacte de l'acide succinique au moyen d'une solution diluée de soude.

permet de transposer immédiatement nos résultats théoriques à la pratique analytique.

On sait d'ailleurs combien il est difficile de préparer, de conserver et de travailler avec une eau distillée rigoureusement pure et exempte de gaz carbonique; tandis que l'eau distillée ordinaire est stable et ses propriétés physico-chimiques ne changent pas pendant quelques heures de conservation et par la manipulation à l'air.

Pour cela 100 cm³ d'une solution N/20 d'acide succinique sont additionnés de soude N/20 de manière à amener son pH à 7. Le pH était mesuré au moyen du bleu de bromothymol. On obtient ainsi une solution de succinate de sodium N/40.

TECHNIQUE.

Pour chaque essai on utilise 10 cm³ de solution de succinate de sodium N/40 et on les additionne de 10 cm³ de nitrate d'argent N/20. Nous avons donc deux fois plus de nitrate d'argent qu'il n'en faut théoriquement pour précipiter tout l'acide.

On porte ensuite les volumes respectivement à 50, 100 et 250 cm³. Afin que la précipitation se fasse dans les mêmes conditions pour toutes les expériences, on attend 15 minutes avant de filtrer. Dans une partie aliquote du filtrat on dose l'ion argent en excès.

CALCUL THÉORIQUE DU POURCENTAGE DE SUCCINATE D'ARGENT SOLUBILISÉ.

Nous avons comparé les résultats expérimentaux ainsi obtenus avec les pourcentages théoriques d'acide succinique que l'on doit retrouver dans ces conditions, pourcentages qui ont été calculés à l'aide du produit de solubilité et en tenant compte de l'excès d'ion argent, ainsi que nous l'exposons ci-dessous.

Désignons par c' la concentration moléculaire en ion succinique et par c'' la concentration moléculaire en ion argent. Le produit de solubilité du succinate d'argent est $P = 4.c'.c''^2$.

Lorsqu'il n'y a pas d'excès d'ion argent $c' = c''$ et par suite $P = 4.c'^3$.

Si nous introduisons dans une solution saturée en succinate d'argent, un excès connu d'ion d'argent, la concentration c'' augmente; pour que P reste constant il faut donc que c' diminue c'est-à-dire que du succinate d'argent précipite.

Connaissant l'excès d'ion argent il est facile de calculer c'' et par suite d'en déduire

$$c' = \frac{P}{4 c''^3}$$

et de là la solubilité du succinate d'argent.

RÉSULTATS.

Les résultats obtenus dans les expériences décrites ci-dessus sont consignés dans le tableau suivant où nous avons indiqué le pourcentage d'acide succinique dosé expérimentalement et le pourcentage théorique calculé à partir du produit de solubilité.

TABLEAU N° 2

Influence de la dilution sur la précipitation du succinate d'argent.

Dans chaque ballon on a placé 10 cm³ de succinate de sodium N/40 et 10 cm³ de nitrate d'argent N/20 (soit deux fois plus que d'acide). On a mesuré le pourcentage d'acide dosé.

Dilution à.....	50 cm ³	100 cm ³	250 cm ³
Acide succinique dosé p. 100	99	95	61
Théorie (p. 100)	99,5	97	77

Pour les deux premières dilutions, la théorie et l'expérience concordent d'une façon satisfaisante, mais nous constatons un écart assez important pour la troisième expérience.

Quoi qu'il en soit, nous pouvons dire que lorsqu'on ajoute une quantité de nitrate d'argent deux fois plus grande que celle qui correspond à l'acide succinique introduit, l'excès ainsi apporté d'ions argent n'est pas suffisant pour obtenir la précipitation totale de l'acide succinique dès que le volume dépasse 50 cm³ qui correspond à une solution N/200 de succinate de sodium.

Aussi avons nous jugé nécessaire d'étudier la précipitation du succinate d'argent en fonction de l'excès de nitrate d'argent.

Influence de la concentration en nitrate d'argent sur la précipitation du succinate d'argent.

Nous avons fait varier à la fois la concentration en succinate de sodium et en nitrate d'argent, le pH étant maintenu constant et égal à 6,4.

Les volumes de nitrate d'argent ont été choisis de manière à ce que dans certaines expériences il n'y ait aucun excès de ce réactif et que dans d'autres il y ait respectivement 0,5 2 et 3 fois plus que la quantité nécessaire pour saturer l'ion succinique.

Nous avons déterminé dans chaque cas le pourcentage d'acide succinique dosé par la même méthode que celle décrite au paragraphe précédent.

Les résultats sont consignés dans le Tableau N° 3 où nous avons également indiqué les pourcentages théoriques calculés à partir du produit de solubilité.

TABLEAU N° 3

Influence de la concentration en nitrate d'argent sur la précipitation du succinate d'argent.

Dans chaque cas nous avons porté le volume à 100 cm³. Le dosage de l'argent en excès a été effectué sur 50 cm³ du filtrat.

Ballons N°	1	2	3	4	5	6	7	8
Succinate de sodium N/40 en cm ³	10	10	10	10	20	20	20	20
Nitrate d'argent N/20 en cm ³	5	5,5	10	15	10	11	20	30
Acide succinique dosé p. 100	58,4	64,4	95	100	77,2	84,3	99	99,5
Théorie (p. 100)	61	74	97	99	80,6	92	99,5	99,8

Nous observons dans l'ensemble une bonne concordance entre nos résultats expérimentaux et les résultats calculés théoriquement à l'aide du produit de solubilité en tenant compte de l'excès de réactif précipitant.

Au point de vue pratique, nous voyons qu'il est nécessaire d'avoir un grand excès de nitrate d'argent dans la solution pour obtenir la précipitation quasi totale du succinate d'argent. Le calcul et l'expérience montrent que l'on doit ajouter au moins trois fois plus de ce réactif que ce qui est nécessaire pour saturer l'ion succinique lorsque la dilution finale de la solution est $N/400$. Nous avons vu précédemment que lorsque ce titre était $N/200$, il fallait deux fois plus d'azotate d'argent.

Influence du temps de précipitation.

Nous nous sommes demandé si en prolongeant la durée de la précipitation, on n'augmentait pas le pourcentage d'acide succinique dosé, toutes choses étant égales par ailleurs. Nous nous sommes adressé pour cela au cas où la précipitation n'est pas totale.

C'est ainsi que nous avons repris l'expérience 3 du tableau 2 dans laquelle on mettait en présence 10 cm^3 de succinate de sodium $N/40$ et 10 cm^3 de nitrate d'argent $N/20$. On complète ensuite à 250 cm^3 .

Quatre essais différents ont été effectués. Le dosage de l'ion argent en excès dans le filtrat a été pratiqué respectivement 0 minute, 15 minutes, 24 heures et 10 jours après l'addition de réactif précipitant.

TABLEAU N° 4

Influence de la durée de précipitation

Dans 250 cm^3 on a placé 10 cm^3 de succinate de sodium $N/40$ et 10 cm^3 NO_3Ag $N/20$. On a mesuré le pourcentage d'acide dosé.

Temps de précipitation....	0'	15'	24 h.	10 j.
Acide dosé p. 100	55	61	61	63

En solution aqueuse pure, le temps de précipitation n'a donc pas une influence très appréciable si ce n'est au début. Même en prolongeant énormément la durée de contact, le gain en acide succinique précipité est insignifiant. Nous verrons plus loin qu'il n'en est pas toujours ainsi. Par contre il paraît nécessaire d'attendre 15 minutes avant de procéder à la filtration du succinate d'argent.

Influence des ions étrangers sur la précipitation du succinate d'argent.

Comme nous le verrons par la suite, on est amené au cours du dosage de l'acide succinique d'un vin à faire agir un agent oxydant différenciateur sur le mélange des divers acides organiques. Ces oxydants n'agissent qu'en milieu acide : c'est ainsi par exemple que KUNZ utilise le permanganate de potassium en milieu sulfurique; nous avons également songé à employer l'acide nitrique. Pour extraire l'acide succinique du milieu encore complexe dans lequel il se trouve, on a recours à une extraction éthérée. Malheureusement des quantités appréciables des acides sulfurique et nitrique sont également entraînées par l'éther, ainsi que le prouve l'étude que nous faisons au chapitre suivant. D'autre part l'acide acétique qui n'est pas détruit par les oxydants est très soluble dans l'éther.

On est en droit de se demander si ces acides étrangers ne vont pas gêner le dosage argentimétrique de l'acide succinique car en général les ions étrangers font reculer la précipitation d'un sel peu soluble.

C'est pourquoi dans les expériences qui suivent, nous avons étudié l'action perturbatrice de l'acétate de sodium, du sulfate de sodium, du nitrate de potassium, du nitrate de sodium, etc.

MODE OPÉRATOIRE

Dans une série de ballons jaugés de 100 cm³ nous introduisons des quantités égales de succinate de sodium N/40 et des quantités croissantes de solution du sel à étudier. Nous ajoutons ensuite dans chacun d'eux 10 cm³ de nitrate d'argent N/20 (soit deux fois plus que de succinate). Après avoir amené au trait de jauge et filtré on procède au dosage de l'excès d'argent.

Influence des ions étrangers sur la précipitation du succinate d'argent.

Dans 100 cm³ on a placé 10 cm³ de succinate de sodium N/40 et 10 cm³ de NO₃Ag N/20 (soit deux fois plus que de succinate) et les quantités indiquées d'ions perturbateurs. On a mesuré le pourcentage d'acide dosé.

TABLEAU N° 5
Acétate de sodium

Ballons N°	1	2	3	4	5	6	7
Acétate de sodium M/5 en cm ³	0	0,1	0,5	1	2	5	10
Acide succinique dosé p. 100 .	97	96	90	84	64	36	2

TABLEAU N° 6
Sulfate de sodium

Ballons N°	1	2	3	4	5
Sulfate de sodium M/5 en cm ³ .	0	5	10	15	20
Acide succinique dosé p. 100 ...	97	84	66	18	8

TABLEAU N° 7
Nitrate de sodium

Ballons N°	1	2	3	4	5	6	7	8
Nitrate de sodium M/5 en cm ³	0	0,1	0,5	1	2	10	20	30
Acide succinique dosé p. 100	97	94	93	88	87	84	36	1

TABLEAU N° 8

Nitrate de potassium

Ballons N°	1	2	3	4	5
Nitrate de potassium M/5 en cm ³	2	5	10	15	20
Acide succinique dosé p. 100	95	93	87,4	64,3	40

TABLEAU N° 9

Nitrate de baryum

Ballons N°	1	2	3	4	5
Nitrate de baryum M/5 en cm ³	2	5	10	15	20
Acide succinique dosé p. 100	89	86	68	48	28

Il ressort nettement de ces expériences que l'influence des ions étrangers sur la précipitation du succinate d'argent est considérable.

Elle est beaucoup plus appréciable pour l'acétate de sodium que pour les autres sels étudiés. En effet pour ces derniers nous avons dû employer une concentration moléculaire bien supérieure à celle nécessitée par l'acétate pour avoir des résultats nets.

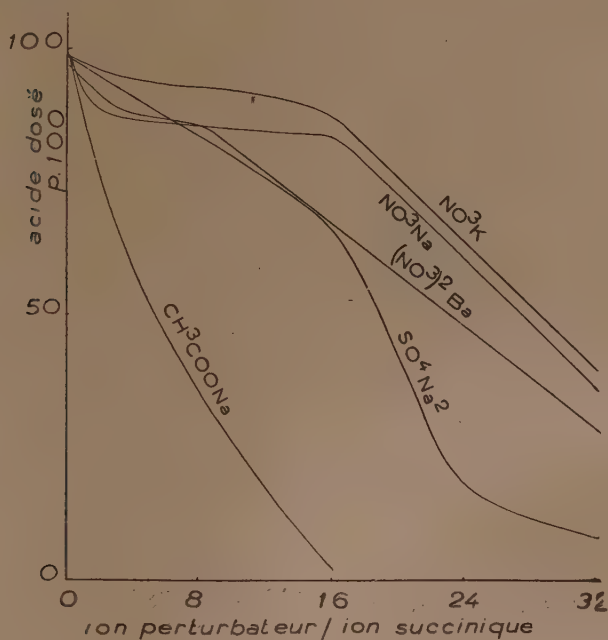
Pour prendre un exemple :

5 cm³ de solution M/5 de sulfate de sodium donnent une perte de 16 % dans la précipitation du succinate d'argent alors qu'avec 5 cm³ d'une solution M/5 d'acétate de sodium le déficit s'élève à 64 %.

Tous les résultats que nous venons de donner ont été représentés graphiquement (voir figure N° 2). De manière à les rendre plus explicites nous avons porté en abscisse les concentrations moléculaires, ou plus exactement le rapport concentration en ion perturbateur/concentration en ion succinique, et en ordonnée le pourcentage d'acide dosé.

On peut y voir clairement l'influence considérable de l'acétate de sodium qui entrave d'une manière à peu près régulière la précipitation du succinate d'argent.

Pour les quatre autres sels étudiés le phénomène est moins régulier. Mais d'une façon générale on peut dire qu'au début l'action est assez faible, puis à partir d'une certaine concentration, variable d'ailleurs de l'un à l'autre, elle s'accroît rapidement.



Courbe 2

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN NITRATE D'ARGENT

Dans toutes les expériences précédentes nous avons utilisé 10 cm³ de succinate de sodium N/40 et 10 cm³ de nitrate d'argent N/20, c'est-à-dire deux fois plus que ce qui est nécessaire pour neutraliser l'ion succinique.

Influence des concentrations en nitrate d'argent et en ion perturbateur sur la précipitation du succinate d'argent.

Dans 100 cm³ on a placé 10 cm³ de succinate de sodium N/40 et des quantités variables de sel perturbateur et de nitrate d'argent N/20. On a mesuré le pourcentage d'acide dosé.

TABLEAU N° IO
I. — Acétate de sodium

CH ₃ COONa M/5 en cm ³	0	1	5	10	0	1	5	10	0	0,1	0,5	1	2	5	10	0	1	5	10
NO ₃ Ag N/20 en cm ³	5	5	5	5	5,5	5,5	5,5	5,5	10	10	10	10	10	10	10	15	15	15	15
Acide succinique dosé p. 100.....	58,4	38,4	0	0	66,4	46,4	0	0	95	91,3	85,5	80	61	34,2	8	100	91,6	41,6	13,6

TABLEAU N° II
II. — Nitrate de potassium

NO ₃ K M/5 en cm ³	0	5	10	15	0	5	10	15	0	2	5	10	15	20	0	5	10	15
NO ₃ Ag N/20 en cm ³	5	5	5	5	5,5	5,5	5,5	5,5	10	10	10	10	10	10	15	15	15	15
Acide succinique dosé p. 100 ..	58,4	55,6	47,6	37,6	66,4	64,4	60,4	40,4	95	95	93,2	89,4	64,3	40	100	100	100	73,7

Nous avons donc dans notre solution un excès d'ion argent. Cet excès agit en sens contraire de l'ion perturbateur. En effet, le premier tend à rendre le succinate d'argent encore plus insoluble alors que le deuxième augmente la solubilité de ce produit.

Nous avons pensé qu'il serait intéressant de faire varier à la fois la concentration en ions perturbateurs et la concentration en nitrate d'argent; de voir, en particulier, si en augmentant l'excès du réactif précipitant on n'arriverait pas à annuler dans une large mesure l'action perturbatrice des sels étrangers.

Dans les expériences suivantes nous avons utilisé 10 cm³ d'une solution de succinate de sodium N/40 et un volume variable de nitrate d'argent. Nous avons ajouté des quantités croissantes d'une solution M/5 d'ion perturbateur (acétate de sodium ou nitrate de potassium). On complète le volume à 100 cm³ et détermine le pourcentage d'acide succinique dosé selon la technique habituelle.

On peut voir, d'après ces résultats, que lors qu'il n'y a aucun excès de nitrate d'argent, ou bien lorsque cet excès est très faible, l'influence perturbatrice de l'acétate de sodium et du nitrate de potassium est considérable, comme il fallait s'y attendre.

Au contraire, en augmentant la concentration en ion argent, on arrive à diminuer dans une mesure certaine l'action de l'ion perturbateur. Ceci est net surtout pour le nitrate de potassium.

Nous avons complété ces recherches sur l'influence perturbatrice de certains ions par une série d'autres expériences dans lesquelles nous avons fait varier la dilution, le temps de précipitation et la température.

Nous avons opéré avec le nitrate de potassium. Dans chaque expérience, les quantités respectives des divers constituants étaient les suivantes :

- 10 cm³ de solution de succinate de sodium N/40,
- 15 cm³ de solution de nitrate de potassium M/5,
- 10 cm³ de solution de nitrate d'argent N/20.

Le rapport ion perturbateur/ion succinique était donc de 24, qui a été choisi car il donne une action marquée.

INFLUENCE DE LA DILUTION

Nous avons opéré sur trois dilutions. Les quantités ci-dessus mentionnées ont été portées respectivement à 50, 100 et 250 cm³.

Nous avons opéré en même temps sur un témoin sans nitrate de potassium de manière à éviter l'erreur due à l'effet de la dilution sur le succinate d'argent seul.

Pour toutes ces expériences la durée de la précipitation a été de quinze minutes.

TABLEAU N° 12

	Dilution à.....	50 cm ³	100 cm ³	250 cm ³
Acide	Témoin	99	95	61
Dosé p. 100	Avec NO ₃ K	86	48	7,6

INFLUENCE DU TEMPS DE PRÉCIPITATION

Nous avons opéré ici sur la dilution à 100 cm³. La technique était donc la suivante : un mélange de 10 cm³ de succinate de sodium N/40, de 15 cm³ de nitrate de potassium M/5 et de 10 cm³ de nitrate d'argent N/20 est porté à 100 cm³. On attend des temps différents à la température ordinaire (20°) avant de procéder au dosage.

Au bout de :

15 minutes	48 % d'acide dosé
2 heures	49 % » »
24 » 	90 % » »
7 jours	95 % » »

Nous avons fait ensuite une expérience analogue mais en diluant cette fois à 250 cm³.

On dose alors au bout de :

15 minutes 7 % de l'acide,
7 jours 62 % de l'acide.

Or, comme dans un témoin ne contenant pas de nitrate de potassium on ne retrouve à cette dilution que les 63 % de l'acide succinique (voir plus haut p. 39) on peut donc dire qu'au bout de 7 jours on a annihilé l'effet de l'ion perturbateur.

Nous voyons donc qu'en augmentant suffisamment le temps pendant lequel s'effectue la précipitation on peut arriver à neutraliser pour ainsi dire l'influence perturbatrice pourtant nettement marquée du nitrate de potassium.

Nous ne voyons pas comment cette action pourrait être expliquée théoriquement.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

Nous nous sommes placé dans les mêmes conditions que dans les expériences du paragraphe précédent (p. 46) : dilution à 100 cm³ en présence de nitrate de potassium, mais nous avons opéré à des températures différentes.

		à 0°	à 20°	à 40°
Acide succinique dosé p. 100	après 24 heures	90	90	84
	après 7 jours	95	95	92

L'influence de la température est donc pratiquement négligeable.

Action du gaz carbonique sur la précipitation du succinate d'argent.

Nous avons étudié à part l'influence perturbatrice du gaz carbonique sur la précipitation du succinate d'argent bien

que ce corps entre dans la catégorie des ions étrangers. Mais tous les corps que nous avons étudiés jusqu'à présent ne modifiaient pas d'une manière sensible le pH de la solution alors que le gaz carbonique l'abaisse considérablement si bien que l'on aurait pu incorporer son étude à celle du pH .

Nous avons fait les expériences suivantes :

Dans des ballons de 250 cm³ on introduit 10 cm³ de succinate de sodium N/40 et 10 cm³ de nitrate d'argent N/20; on complète à 250 en employant selon le cas de l'eau distillée privée de gaz carbonique par ébullition, de l'eau distillée non bouillie (et contenant par conséquent une petite quantité de gaz carbonique) et de l'eau distillée saturée de gaz carbonique à la température de 25°.

Dans chaque cas nous avons mesuré le pH et le pourcentage d'acide succinique dosé.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant.

TABLEAU N° 13

Action du gaz carbonique sur la précipitation du succinate d'argent.

Dans 250 cm³ on a placé 10 cm³ de succinate de sodium N/40 et 10 cm³ de NO₃Ag N/20. On a mesuré le pH et le pourcentage d'acide dosé.

	Eau exempte de CO ₂	Eau distillée ordinaire	Eau saturée de CO ₂
Acide dosé p. 100	72,7	62	14
pH	6,95	6,75	5,3

En employant de l'eau distillée exempte de gaz carbonique pour compléter le volume à 250 cm³, on obtient un liquide dont le pH est très voisin de la neutralité si bien que dans ces conditions on dose plus d'acide succinique qu'en utilisant une eau distillée non bouillie et contenant par conséquent une petite quantité de gaz carbonique, petite quantité qui a pour effet de diminuer le pH et par suite de solubiliser une certaine proportion du succinate d'argent.

Les résultats sont encore plus nets si l'on emploie une eau saturée en gaz carbonique : le pH est alors considérablement abaissé et la solubilisation du succinate d'argent devient très importante.

Conclusion

Les ions étrangers que nous avons étudiés entravent d'une manière générale la précipitation du succinate d'argent et rendent, lorsqu'ils sont en forte proportion, le dosage quantitatif de l'ion succinique impossible. On peut dans une certaine mesure améliorer ce dosage en augmentant la concentration en ion argent. On pourrait également augmenter le temps de précipitation mais ceci rendrait le dosage peu pratique.

De tout ceci nous sommes amené à conclure que tous les efforts doivent être faits pour éviter la présence de sels étrangers lors du dosage de l'acide succinique par argentimétrie.

Ceci nous montre dès à présent qu'il sera nécessaire de procéder à un isolement rigoureux de ce corps à partir du milieu complexe qu'est le vin.

Notons également qu'en ajoutant une goutte d'acide acétique $N/10$ à la solution neutralisée d'acide succinique, de manière à se placer dans les conditions requises de pH , la quantité d'acétate de sodium formée est beaucoup trop faible pour influencer la précipitation du succinate d'argent.

Conclusion du chapitre 1.

De toute cette étude, qui n'avait pas été entreprise avant nous et dont on comprend l'intérêt, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1° Avant toute chose il est nécessaire que la solution dans laquelle nous allons doser l'acide succinique soit pratiquement

exempte de corps étrangers. Ceci nous impose donc, dans le cas du vin, un isolement préalable, particulièrement rigoureux de ce corps.

2° L'acide succinique ne précipitant pas par le nitrate d'argent, il est nécessaire de le saturer au préalable par une base.

3° Il est indispensable d'opérer la précipitation dans un milieu de pH 6,4 à 7,8. L'addition d'une goutte de solution N/10 d'acide acétique à la solution de succinate de sodium convient parfaitement.

4° Il ne faut pas effectuer la précipitation dans un trop grand volume, sinon elle ne serait pas intégrale. Pour avoir les meilleurs résultats on se placera de manière à avoir au minimum 30 milligrammes d'acide succinique dans 100 cm^3 .

5° Un grand excès de nitrate d'argent est nécessaire : on en emploiera un volume trois fois plus grand que celui qui est nécessaire pour saturer théoriquement l'acide succinique à doser dans les conditions de dilution indiquées ci-dessus, voisines de celles que nous trouverons dans les vins.

CHAPITRE 2

ÉTUDE DE L'ENTRAÎNEMENT A L'ÉTHER EN AMPOULE A DÉCANTATION ET DANS UN APPAREIL A MARCHÉ CONTINUE

Un des caractères les plus remarquables de l'acide succinique est sa solubilité relativement faible dans l'eau (5 g 2 pour 100 g d'eau à 15°) et sa solubilité très appréciable dans l'éther (1 g 265 pour 100 g d'éther à 15°); aussi l'acide succinique est-il enlevé de sa solution aqueuse par l'éther.

Les autres acides que l'on trouve dans le vin ne présentent pas cette propriété à l'exception des acides acétique et lactique. Les acides tartrique, malique, citrique ne sont pratiquement pas extraits du vin par lavage à l'éther, comme on l'admet généralement; mais nous reviendrons sur ce point. Aussi un lavage à l'éther est-il un procédé qui permet d'entraîner l'acide succinique d'un vin et de le séparer des acides tartrique et malique et c'est sur cette propriété que quelques auteurs, KUNZ en particulier, ont basé leurs méthodes de dosage.

Nous avons donc étudié ce procédé de séparation de l'acide succinique des autres acides œnologiques et nous nous sommes rendu compte qu'il est beaucoup moins précis que ce qu'on en dit dans les traités ou dans les mémoires des auteurs.

Il faut en effet beaucoup d'éther pour enlever l'acide succinique d'une solution, mais en même temps on entraîne des quantités qui sont loin d'être négligeables des acides fixes contenus dans le vin.

Nous avons donc cru nécessaire de mesurer d'une part le coefficient de partage de l'acide succinique entre l'eau et

l'éther, et d'autre part ceux de tous les acides fixes qui se trouvent dans le vin ou qu'on pourrait être amené à y ajouter au cours d'un dosage.

A. COEFFICIENT DE PARTAGE

Définition.

Ce sont BERTHELOT et JUNGFLAISCH (1) qui les premiers définirent cette notion. Nous citons :

« Un corps mis en présence simultanément de deux dissolvants dans chacun desquels il peut se dissoudre séparément, ne se dissout jamais en totalité dans l'un d'eux, à l'exclusion de l'autre. Quelle que soit la grandeur de la solubilité du dit corps dans l'un des dissolvants, quel que soit l'excès du volume de ce dissolvant, le corps soluble se partage toujours entre les deux dissolvants, suivant une relation simple ».

« Le partage étant accompli et les deux liqueurs parvenues à un état définitif, les quantités dissoutes par un même volume des deux liquides sont entre elles dans un rapport constant. Nous désignerons ce rapport sous le nom de coefficient de partage ».

Et les auteurs indiquent quelques propriétés de ce coefficient : il est indépendant des volumes relatifs des deux dissolvants, mais il dépend de la température et de la concentration. Le coefficient de partage d'un corps entre deux dissolvants est analogue au coefficient de partage d'un gaz entre un liquide qui le dissout et un espace vide superposé.

(1) BERTHELOT et JUNGFLAISCH. — *Bull. Soc. Chim.*, 1870, 13, p 303.

Détermination du coefficient de partage.

BERTHELOT et JUNGFLAISCH (1)^e opéraient de la manière suivante :

On dissout le corps mis en expérience dans l'un des liquides, on ajoute un certain volume de l'autre liquide, puis on soumet le tout à une agitation violente et prolongée, les vases étant maintenus à une température fixe à l'aide d'un bain d'eau. De temps en temps, on dose le corps dissous dans l'un des dissolvants, jusqu'à ce que l'on obtienne des résultats constants, ce qui exige parfois une heure ou deux. A ce moment, on dose le corps dissous dans chacune des deux liqueurs superposées.

BERTHELOT et SAINT MARTIN (2) indiquent pour la détermination du coefficient de partage d'un acide entre l'eau et l'éther, le processus ci-dessous :

On agite les solutions aqueuses avec de l'éther et on détermine :
1^o la quantité d'acide contenue dans un volume déterminé d'éther;
2^o la quantité d'acide contenue dans un même volume d'eau. Ils opéraient dans des flacons bouchés à l'émeri (400 à 500 secousses). Pour le dosage de l'éther, ils y ajoutaient deux fois son volume d'alcool neutre.

EWALD (3) opère dans une ampoule à décantation et filtre l'éther avant de le doser.

GARRAUD (4) a étudié la question très en détail dans sa thèse de Doctorat en pharmacie. Il fait remarquer tout d'abord qu'il est indispensable de partir de dissolvants purs : eau distillée bouillie et éther absolument neutre, anhydre et sans alcool. Il opère dans des flacons de 125 cm³ bouchés au liège. Il propose d'appeler coefficient de partage, le rapport entre la quantité d'acide contenue dans un volume

(1) BERTHELOT et JUNGFLAISCH. — *Loc. cit.*

(2) BERTHELOT et SAINT MARTIN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1870, **13**, p. 311.

(3) EWALD. — *Archiv für Pathologie, Anatomie und Physiol. herausgegeben von R. Virchow*, 1882, p. 333.

(4) GARRAUD. — *Thèse Doct. Pharm.*, Bordeaux, 1897.

déterminé de solution aqueuse et la quantité d'acide contenue dans un égal volume de solution étherée (chiffres obtenus après une agitation de 5 minutes et un abandon au repos de 10 minutes).

DE KOLOSSOWSKY (1) a publié de très nombreux travaux sur cette question. Il opère de la manière suivante :

Dans un matras à deux renflements superposés et à deux traits de jauge, il introduit les quantités voulues d'acide à étudier et d'éther, et ajoute assez d'eau pour que la surface de séparation des deux couches soit exactement au trait de jauge inférieur. On agite continuellement et plonge dans un bain d'eau maintenu à température fixe : on prélève 10 cm³ de chaque liqueur et dose acidimétriquement.

Technique adoptée pour la mesure du coefficient de partage.

Nous voulions déterminer d'une part le coefficient de partage de l'acide succinique entre l'eau et l'éther. Cet acide est relativement assez soluble dans l'éther et par conséquent on peut le doser sans grande difficulté dans la phase étherée.

Mais d'autre part nous avions l'intention de mesurer ce même coefficient pour des corps très peu solubles dans l'éther tels que les acides tartrique, sulfurique, chlorhydrique etc.

Il nous fallait donc, en particulier pour ce dernier cas, avoir à notre disposition une méthode très sensible de mesure.

Pour ce qui est de la première partie de l'opération : récipient, agitation, nous avons adopté le procédé utilisé par GARRAUD comme étant le plus simple et le plus pratique.

Mais par contre, pour le dosage de l'acide dans la phase étherée, nous avons modifié sa technique qui était d'ailleurs celle de nombreux autres auteurs.

Il prélevait en effet 10 cm³ d'éther, les additionnait de 10 cm³ d'alcool neutre et titrait au moyen d'une solution

(1) DE KOLOSSOWSKY. — *Bull. Soc. Chim.*, 1911, 9, p. 632.

de soude en présence de phénolphtaléine. Nous avons pensé que l'addition d'alcool pouvait être une cause d'erreur (alcool pas absolument neutre); BERTHELOT indiquait d'ailleurs la nécessité d'un terme correctif : 0 cm^3 2 à retrancher dans le cas des solutions décimales.

Aussi avons-nous préféré augmenter le volume d'éther prélevé pour diminuer l'erreur et surtout éviter l'addition d'alcool en évaporant cet éther* et reprenant ensuite le résidu par quelques centimètres cubes d'eau. On pouvait alors doser sans inconvénient par une solution titrée très diluée d'alcali. De plus dans le cas d'acides très peu solubles dans l'éther (acide nitrique, acide sulfurique) nous avons employé pour ce dosage des solutions de soude N/100 et même N/500 de manière à avoir un plus grand volume employé et comme indicateur le bleu de bromothymol à la place de la phénolphtaléine car son pH titrimétrique est plus voisin de la neutralité.

Par suite, la technique complète que nous avons suivie est la suivante :

Dans un flacon de 200 à 250 cm^3 on introduit 50 cm^3 de la solution aqueuse acide à étudier (20 dans le cas des acides très peu solubles dans l'éther) et 50 cm^3 d'éther pur (70 cm^3 pour les acides très peu solubles). On agite pendant 5 minutes (deux fois deux minutes et demie avec une pause de 30 secondes). On abandonne au repos pendant 15 minutes dans un bain d'eau maintenu à température constante.

On prélève alors 20 cm^3 d'éther (50 dans le cas des acides peu solubles) avec une pipette; on évapore dans un petit cristalliseur à une douce température, reprend par 2 cm^3 d'eau distillée bouillie et dose au moyen d'une solution titrée de soude (de normalité différente selon le cas envisagé). Soit $x \text{ cm}^3$ le volume nécessaire pour amener le virage de l'indicateur.

* Cette méthode est ici possible car les acides étudiés par nous ne sont pas volatils à froid.

On prélève de même 20 cm³ de la phase aqueuse et titre acidimétriquement. Soit y cm³.

Le coefficient de partage est $p = \frac{y}{x}$ pour la température de l'expérience. Pour les acides peu solubles, il faut tenir compte dans le calcul de p que les volumes prélevés ne sont pas les mêmes pour la phase aqueuse et pour la phase étherée.

REMARQUE 1 :

Les deux solvants employés ont été ainsi purifiés :

1^o l'eau était de l'eau distillée préalablement portée à l'ébullition et refroidie dans un ballon en verre pyrex.

2^o l'éther était mis en contact avec de la soude pendant 24 heures, pour fixer les substances acides et les esters éventuels, puis lavé à trois reprises avec la moitié de son volume d'eau pour enlever l'alcool. Cet éther est ensuite distillé dans un appareil en verre en rejetant les premières et dernières portions.

Il nous paraît inutile de déshydrater complètement cet éther comme l'ont fait la plupart de nos prédécesseurs puisqu'il est destiné à être agité avec de l'eau.

REMARQUE 2 :

L'influence de la température étant très importante, il convient de prendre de grandes précautions pour opérer à température constante.

Coefficient de partage de l'acide succinique entre l'eau et l'éther.

BERTHELOT indique que d'une manière générale le coefficient de partage d'un corps entre deux dissolvants, dépend de la concentration finale. Le plus souvent l'influence du dissolvant le plus actif s'exalte par la dilution.

GARRAUD poursuivant les travaux de cet auteur confirme le fait : ϕ varie avec la concentration et la variation se fait en sens inverse et progressivement.

DE KOLOSSOWSKY (1) apporte cependant une certaine réserve : de nombreuses expériences ont prouvé que ϕ variait avec la concentration, mais il ajoute que les cas où ce coefficient est constant sont assez rares.

Dans le cas de l'acide succinique, BERTHELOT pour des concentrations variant de 0 g 83 à 5 g 59 pour 100 cm³ trouve que le coefficient de partage entre l'eau et l'éther varie de 5,2 à 6,6. Il remarque à ce propos, que cet acide paraît faire exception à la règle générale qu'il a énoncée : l'influence du dissolvant le plus actif s'exalte avec la dilution.

FORBES et COOLIDGE (2) disent également que pour le même système la concentration influe sur ϕ .

Mais les résultats obtenus par PINNOW (3) ne sont pas en accord avec les précédents. Pour lui, le coefficient de partage de l'acide succinique entre l'eau et l'éther serait à peu près indépendant de la concentration.

Notons que DE KOLOSSOWSKY (4) mesurant le coefficient de partage de cet acide entre l'éther et l'alcool isoamylique, le trouve constant de même que dans le système glycérol-éther.

En réalité ces quelques résultats contradictoires que nous venons de citer proviennent du fait que le degré de dilution des solutions étudiées variait et avec lui l'état d'ionisation de l'acide succinique comme nous le verrons plus loin.

Si l'acide succinique donne avec l'eau et l'éther des solutions dans lesquelles la molécule d'acide succinique n'est

(1) DE KOLOSSOWSKY. — *Bull. Soc. Chim.*, 1925, **37**, p. 372.

(2) FORBES et COOLIDGE. — *Am. Chem. Soc.*, 1919, **41**, p. 150.

(3) PINNOW. — *Zeit. Anal. Ch.*, 1915, **54**, p. 321, d'après *Bull. Soc. Chim.*, 1917, **22**, p. 499.

(4) DE KOLOSSOWSKY, BEKTUROV et RASULEV. — *Ukrain. Khem. Zhur.*, **9**, Wiss.-tech. Teil, 34-6 (1934).

pas polymérisée ou bien, si elle est polymérisée de la même façon dans les deux solvants, il est bien évident, et le raisonnement le prouve, que p doit être indépendant de la concentration.

Ce n'est que dans le cas où l'acide succinique donnerait seulement avec l'un des solvants des polymères en proportions qui varieraient avec la concentration, que p varierait avec la concentration.

L'expérience montre qu'en réalité le coefficient de partage de cet acide est très peu variable tout au moins pour les solutions diluées (de $N/2$ à $N/20$) ce qui semble prouver qu'il n'y a pas de phénomènes de polymérisation en solution aqueuse et en solution étherée.

Voici d'ailleurs comment M. GAY (1) explique la question, exposé beaucoup plus rigoureux que celui que nous venons de faire.

« Lorsque les deux couches aqueuse et étherée ont atteint leur équilibre, elles ont nécessairement même tension de vapeur partielle p_A , par rapport au corps dissous a .

« Supposons que ce corps dissous en petites quantités dans chacune des deux couches, ne donne pratiquement dans chacune d'elles, qu'un seul ensemble de solvates et soient a et a' le nombre respectif de molécules du corps dissous qui interviennent dans la formation d'une molécule des diverses espèces chimiques dissoutes constituant chacun des deux ensembles de solvates dans chacune des deux solutions. On a respectivement dans chacune des deux solutions :

$$p_A^a = Kc \text{ et } p_A^{a'} = K'c' \quad \text{d'où}$$

$$\frac{\frac{1}{C^a}}{\frac{1}{C^{a'}}} = \frac{K^{1/a'}}{K^{1/a}} \quad \frac{\frac{a'}{C^{a'}}}{C'} = \frac{K'}{K^{a/a'}} = k$$

(1) GAY. — *Traité de Chimie physique*. Hermann, édit.

« D'où cette règle : la puissance entière ou fractionnaire — à laquelle il est nécessaire de porter la concentration du corps dissous dans une des deux couches liquides pour qu'à température constante, son quotient par la concentration de ce même corps, dans la seconde couche liquide, soit, en solutions diluées, pratiquement indépendant de ces concentrations — mesure le rapport a'/a des nombres respectifs de molécules du corps dissous qui interviennent dans la formation d'une molécule de chacun des deux ensembles de solvates donnés par ce corps dissous dans la seconde et dans la première couche ou, comme on dit encore, mesure le rapport des degrés respectifs de polymérisation apparente de ce corps dissous dans la seconde et dans la première couche.

« En particulier, si ces degrés sont identiques dans les deux couches (si le corps dissous intervient par le même nombre de molécules dans la formation d'une molécule des diverses espèces chimiques dissoutes contenues dans les deux couches liquides), le coefficient de partage de ce corps entre les deux solutions diluées, est, à température constante, pratiquement indépendant des concentrations ».

« C'est ce qui se produit dans le partage à 20° C. de l'acide succinique entre l'eau et l'éther comme le montre un tableau ou, pour des concentrations totales variant de 0 g. 286 à 1 g. 43 pour 1000, ϕ reste pratiquement constant. » L'auteur en déduit qu'« entre ces limites de concentration, l'acide succinique intervient, pratiquement, par le même nombre de molécules dans la formation des divers solvates qu'il donne, soit avec l'eau soit avec l'éther.

Mais si les solutions étaient très diluées, le coefficient de partage ne serait plus constant; alors en effet, la dissociation ionique de l'acide succinique en solution aqueuse interviendrait.

D'ailleurs la cryoscopie et l'ébullioscopie montrent qu'en solution aqueuse diluée le degré de polymérisation apparente de l'acide succinique est égal à l'unité ».

Toutefois il ne faut pas oublier que l'acide succinique est un acide faible; les pK de ses fonctions acides sont 4,18 et 5,23 à 15°. En solution aqueuse il est donc certain que cet acide est en partie sous forme d'ions et la proportion d'acide sous cette forme sera d'autant plus grande que la solution sera plus diluée.

D'ailleurs dans la pratique de l'analyse selon la technique de KUNZ ou selon celle que nous décrirons plus loin, l'acide succinique est en solution aqueuse en présence d'une assez grande quantité d'un acide minéral fort qui fait reculer d'une façon pratiquement complète l'ionisation de cet acide en phase aqueuse.

De sorte que du point de vue pratique, il n'y a certainement pas lieu de tenir compte de ce facteur. Cependant, il n'en reste pas moins intéressant de mesurer les variations du coefficient de partage avec la dilution.

Nous avons effectué des mesures dont voici les résultats : La technique suivie était celle indiquée précédemment. Dans le tableau ci-dessous C_1 représente la concentration de l'acide en grammes pour 100 cm³ de phase aqueuse, C_2 la concentration dans la phase étherée et $p = \frac{C_1}{C_2}$ le coefficient de partage mesuré (la température étant de 25°), α le degré d'ionisation et q le coefficient de partage corrigé de l'ionisation (voir plus bas).

Nous remarquons une variation très appréciable du coefficient de partage en fonction de la dilution, l'acide succinique restant en quantité relativement plus forte dans la phase aqueuse lorsque la dilution est plus grande, comme on devait le prévoir d'après l'ionisation. Nous avons d'ailleurs calculé la quantité d'acide dissocié en phase aqueuse en appliquant la loi de dilution $\frac{\alpha^2 \cdot T}{1 - \alpha} = K$ où α représente le degré d'ionisation, T la concentration moléculaire totale de l'acide succinique dans la solution et K la constante de

dissociation de la première fonction acide de l'acide succinique ($K = 6,65 \cdot 10^{-5}$). En partant de cette formule nous avons calculé pour chaque dilution le degré d'ionisation α et en tenant compte du pourcentage ainsi déterminé d'acide dissocié nous avons corrigé le coefficient de partage p : nous avons désigné par q le coefficient ainsi corrigé.

TABLEAU N° 14

Variations du coefficient de partage de l'acide succinique entre l'eau et l'éther avec la dilution, à 25° C.

Solution aqueuse environ	C ₁ (eau)	C ₂ (éther)	$p = \frac{C_1}{C_2}$	Erreur possible sur p	α	q
N/2	2,4980	0,3274	7,6	0,1	0,0162	7,6
	2,4927	0,3230	7,7	0,1	0,0162	7,6
	2,4780	0,3215	7,7	0,1	0,0162	7,6
N/20	0,2610	0,0325	8,0	0,1	0,0502	7,6
	0,2596	0,0324	8,0	0,1	»	7,6
	0,2684	0,0333	8,1	0,1	»	7,6
N/100	0,0472	0,0053	8,9	0,2	0,1089	7,8
	0,0457	0,0052	8,8	0,2	»	7,8
N/200	0,02404	0,00265	9,0	0,3	0,1503	7,65

Nous observons que q varie beaucoup moins que p : il est pratiquement constant, aux erreurs d'expérience près. Nous avons donc bien expliqué le phénomène et nous en concluons que l'acide non ionisé a un coefficient de partage entre l'eau et l'éther à 25° de $7,6 \pm 0,1$. C'est d'ailleurs celui que l'on observe quand on lave à l'éther une solution d'acide succinique qui contient un acide minéral fort. Effectivement en présence d'une petite quantité d'acide sulfurique, suffisante pour faire rétrograder complètement l'ionisation de l'acide succinique (1 g pour 1000), le coefficient de partage est indépendant de la concentration comme le montre le tableau suivant :

*Coefficient de partage de l'acide succinique entre l'éther
et l'eau en présence d'acide sulfurique à 25° C.*

Solution aqueuse environ	ϕ
N/2	7,6
N/20	7,6
N/100	7,6
N/200	7,6

Les valeurs numériques de ce coefficient de partage sont assez différentes de celles indiquées par nos prédécesseurs : BERTHELOT, PERSCHKE... qui, il est vrai, opéraient à 15° alors que nous avons été obligé par les circonstances d'opérer à 25°. Mais PINNOW a fait des déterminations à 15, 20 et 25° et a constaté qu'à chaque température le coefficient de partage était pratiquement indépendant de la concentration. Nos valeurs mesurées à 25° correspondent assez bien à celles indiquées par cet auteur pour cette même température.

Variation du coefficient de partage avec l'acidité ionique.

De ce que nous venons de dire on peut penser que c'est seulement l'acide succinique non ionisé qui participe à l'équilibre entre la phase étherée et la phase aqueuse. L'acide succinique sous forme d'ions n'est pas enlevé par l'éther*, aussi bien l'ion succinique acide que l'ion succinique neutre. Donc, lorsque l'acide succinique sera en solution en partie seulement salifié, il nous sera possible, par la mesure du coefficient de partage, de déterminer la proportion d'acide qui sera restée à l'état libre. Cette étude a un intérêt théorique qui n'est pas à dédaigner, car elle nous permet de vérifier les valeurs des constantes d'ionisation indiquées par les auteurs et la théorie ionique. De plus, du point de vue pratique, elle nous a paru très intéressante, car nous avons espéré pouvoir trouver un ϕH auquel l'éther puisse enlever

* Le lavage d'une solution de succinate de sodium n'entraîne pas d'acide succinique dans la phase étherée.

tout l'acide succinique sans enlever les acides minéraux forts faiblement entraînaibles, retenus complètement en solution sous forme de sels. Nous avons donc été amené à mesurer la variation du coefficient de partage de l'acide entre l'éther et l'eau en fonction du pH .

TECHNIQUE

10 cm³ d'une solution d'acide succinique N/20 environ sont mélangés à 90 cm³ de divers tampons de manière à obtenir une gamme de pH allant de 1,5 à 6 environ. Ces pH sont mesurés à la fois par la méthode électrométrique (électrode à quinhydrone) et par la méthode colorimétrique.

On détermine ensuite le coefficient de partage de l'acide succinique entre l'eau et l'éther pour chaque pH , en utilisant la technique que nous avons précédemment décrite.

Nous avons vérifié que les solutions tampons utilisées n'introduisaient pas une acidité appréciable dans l'éther.

TABLEAU N° 16

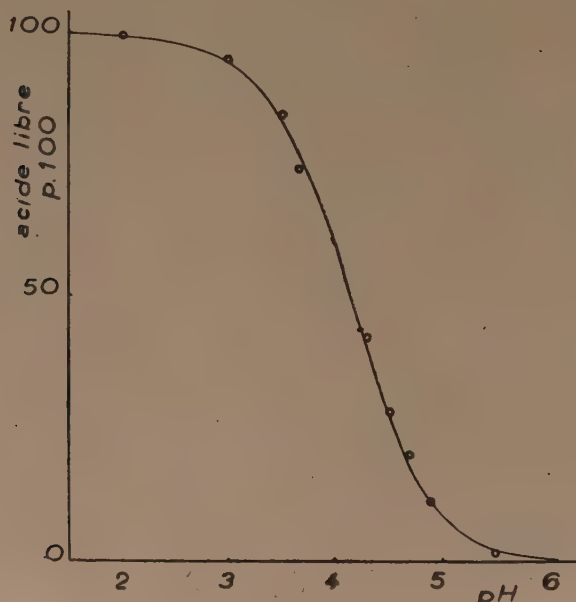
Variation du coefficient de partage de l'acide succinique entre l'eau et l'éther en fonction du pH à 25° C.

pH	p	Pourcentage d'acide libre	
		mesuré	théorique
1,5	7,6	100	100
2	7,6	100	99,3
3	8	95	93,8
3,5	9,5	84,2	82,7
3,65	11,6	68,9	76,7
4,3	18,8	42,5	40,4
4,5	28,1	28,4	29,05
4,7	38,6	20,7	18,97
4,9	74,6	10,7	11,4
5,5	502	1,6	1,68

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessus dans lequel nous avons indiqué en outre le pour-

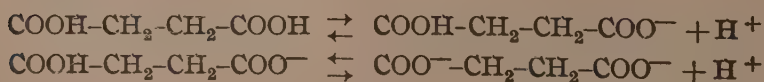
centage d'acide succinique libre calculé à partir de ces résultats expérimentaux et le pourcentage théorique établi à l'aide des formules classiques de l'ionisation.

Ces résultats sont également traduits par le graphique N° 3 sur lequel nous avons porté les pourcentages d'acide libre déterminés expérimentalement et calculés théoriquement.



Graphique 3

Les pourcentages théoriques d'acide libre en fonction du pH ont été calculés en utilisant les constantes de dissociation de l'acide succinique, qui est un biacide. Il se dissocie de la manière suivante :



en appliquant la loi de GULDBERG et WAAGE à ces deux réactions, on déduit :

$$\frac{[\text{COOH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{COOH-CH}_2\text{CH}_2\text{-COOH}]} = K_1$$

$$\frac{[\text{-OOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{COOH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-]} = K_2$$

où $[\text{COOH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}]$,
 $[\text{COOH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-]$, $[\text{COO}^--\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-]$

représentent les concentrations en acide libre, à demi salifié, salifié entièrement et K_1 , K_2 respectivement les première et deuxième constantes de dissociation.

En remarquant que d'autre part :

$$[\text{COOH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}] + [\text{COOH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-] + [\text{COO}^--\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-] = 1$$

il nous est facile de calculer les pourcentages d'acide sous les différentes formes qui se trouvent dans un milieu de pH donné. Pour ce calcul nous avons adopté comme valeur des constantes de dissociation

$K_1 = 6,6 \cdot 10^{-5}$ et $K_2 = 5,88 \cdot 10^{-6}$, ce qui correspond à $pK_1 = 4,18$ et $pK_2 = 5,23$.

On peut voir d'après les résultats expérimentaux que le coefficient de partage croît avec le pH d'une façon très rapide, autrement dit que l'acide succinique devient de moins en moins soluble dans l'éther au fur et à mesure que le pH augmente, ce qui était bien évident.

Nous observons de plus une bonne concordance entre les données de nos mesures et les valeurs théoriques déduites des calculs d'ionisation, ce qui confirme tout ce que nous avons exposé ci-dessus.

Coefficient de partage des acides fixes du vin entre l'eau et l'éther.

Après avoir étudié le coefficient de partage de l'acide succinique entre l'eau et l'éther, il nous a paru intéressant de le

comparer avec ceux des autres acides fixes contenus dans le vin : lactique, tartrique, citrique et malique.

Ces corps sont d'une manière générale, et à l'exception de l'acide lactique, peu entraînaibles par l'éther et par suite il est difficile de déterminer exactement la quantité de ces acides qui est passée dans la phase éthérée. Aussi avons-nous pensé que la méthode que nous avons préconisée plus haut, nous permettrait d'obtenir de bons résultats.

Pour doser l'acidité de la phase éthérée nous avons employé une solution N/10 de soude dans le cas des acides lactique et malique, relativement assez solubles dans l'éther et une solution N/100 pour les acides tartrique et citrique de manière à avoir une plus grande précision.

La technique suivie est celle précédemment indiquée; les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

TABLEAU N° 17

Coefficients de partage des acides lactique, malique, citrique et tartrique entre l'eau et l'éther.

Acides	Solution aqueuse environ	p	t
Lactique	N/10	10	22°7
	N/20	11,4	»
	N/100	11,7	»
Malique	N	72,1	23°7
	N/10	74,9	»
	N/20	74,2	»
Citrique	N	169	24°5
	N/10	178	»
	N/20	205	»
Tartrique	N	315	24°5
	N/10	316	»
	N/20	346	»

On voit d'après ces résultats, qu'à part l'acide lactique, les autres acides fixes du vin ont un coefficient de partage

de beaucoup supérieur à celui de l'acide succinique. Ils sont par conséquent beaucoup moins entraînaibles par l'éther que ce dernier.

Les valeurs que nous avons obtenues diffèrent dans une large mesure de celles indiquées par BERTHELOT à concentration égale; mais notons cependant que cet auteur avait opéré à une température de 15°.

PINNOW indique pour l'acide citrique à 25° un coefficient de partage qui se rapproche du nôtre. Nos valeurs sont également voisines de celles données par LANDOLT pour ces différents corps.

L'étude des solutions très diluées des acides tartrique et citrique, en particulier, est assez difficile à cause de la faible solubilité de ces produits et conduit à des chiffres peu sûrs. Aussi n'avons-nous pas étudié d'une façon systématique l'influence de la dilution. Nous désirions seulement comparer les coefficients de partage des divers acides fixes du vin de manière à pouvoir prévoir leur entraînement par l'éther.

On peut cependant dire que tous ces acides étant plus forts que l'acide succinique, la dilution aura une plus grande répercussion sur le coefficient de partage.

C'est ainsi qu'avec l'acide tartrique, pour lequel l'ionisation croît rapidement avec la dilution, le coefficient de partage augmente rapidement; la vitesse d'extraction par l'éther diminue d'autant et l'extraction totale même au moyen d'un appareil à marche continue sera donc impossible. Phénomène analogue, mais moins marqué avec l'acide malique, acide moins fort.

Pour l'acide citrique les auteurs ont observé des variations nettement moins importantes. C'est ainsi que PINNOW (1) indique pour une température de 25° une variation du coefficient de partage de 144 à 158 suivant la concentration, chiffres bien inférieurs aux nôtres.

(1) PINNOW. — *Loc. cit.*

Ces acides fixes sont malgré tout assez entraînaibles par l'éther pour qu'ils constituent une gêne importante dans l'extraction quantitative de l'acide succinique. En effet, quand on veut extraire la totalité de ce dernier corps d'une solution par lavage à l'éther, des quantités appréciables de ces divers acides sont entraînées avec l'acide succinique et viennent augmenter indûment l'acidité.

On peut d'ailleurs prévoir quelles seront ces quantités à partir des valeurs des coefficients de partage de ces acides en appliquant un calcul que nous verrons plus loin (p. 73). C'est ainsi que si l'on lave à l'éther 20 cm³ d'une solution N/20 en acide succinique, lactique, malique, citrique et tartrique, lorsqu'on extrait la totalité de l'acide succinique (soit 20 cm³ de solution N/20), les quantités suivantes des autres acides seront également entraînées :

acide lactique.....	19,2 cm ³ N/20
— malique.....	8,0 — —
— citrique	3,1 — —
— tartrique	2,0 — —

et l'acidité totale sera de 52,3 en cm³ N/20 au lieu de 20.

Aussi est-on amené pour le dosage de l'acide succinique à traiter l'ensemble des acides du vin par un oxydant judicieusement choisi pour qu'il soit capable de brûler tous ces acides fixes sans détruire l'acide succinique particulièrement résistant aux agents d'oxydation. Cette étude fera d'ailleurs l'objet d'un chapitre de cette thèse et on verra que l'on est conduit à faire agir les agents oxydants en milieu acide minéral tels que l'acide nitrique ou l'acide sulfurique.

Le résidu ainsi obtenu sera donc fortement chargé de ces acides minéraux et il convient de savoir s'ils ne seraient pas, eux aussi, entraînés en quantité appréciable par l'éther de lavage.

Les auteurs ont indiqué effectivement que, dans ces conditions, des traces d'acidité minérale étaient entraînées, mais ils ne l'ont pas mentionné d'une manière précise.

Or ces acides minéraux sont gênants. D'une part, ils interdisent le dosage purement acidimétrique de l'acide succinique et obligent à recourir au dosage argentimétrique. D'autre part, si cette acidité parasite était trop élevée, elle pourrait gêner également le dosage argentimétrique comme nous l'avons déjà vu lors de l'étude de l'action perturbatrice des sels sur la précipitation du succinate d'argent.

C'est pourquoi il nous a paru intéressant de voir si on pouvait mesurer d'une façon assez précise le coefficient de partage des acides minéraux susceptibles d'être présents lors de l'extraction étherée de l'acide succinique.

C'est ainsi que nous avons étudié l'acide sulfurique (dont l'emploi est nécessaire lorsqu'on utilise comme agent d'oxydation le permanganate de potassium), l'acide nitrique que nous avons l'intention d'essayer comme oxydant et enfin l'acide chlorhydrique.

Nous avons utilisé pour cette étude la technique que nous avons décrite plus haut. Nous la reprenons ici de manière à donner un exemple de son application au cas des acides très peu solubles dans l'éther.

20 cm³ de solution aqueuse d'acide sont agités avec 70 cm³ d'éther pur pendant 5 minutes. Après un repos de 15 minutes dans un bain d'eau maintenu à température constante, on prélève environ 60 cm³ d'éther que l'on filtre en évitant toute évaporation (entonnoir recouvert d'une plaque de verre percée d'un orifice). 50 cm³ d'éther ainsi filtré sont évaporés à une très douce chaleur et on reprend le résidu par 2 cm³ d'eau distillée bouillie. On titre par la soude N/500 (ou plus concentrée dans le cas de l'acide nitrique) en présence de bleu de bromothymol.

Sur 10 cm³ de solution aqueuse on procède au dosage de l'acide restant dans cette phase.

Une expérience témoin faite avec 20 cm³ d'eau distillée bouillie et 70 cm³ d'éther pur, nous a permis de constater qu'une goutte de soude N/500 amenait le virage de l'indicateur.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant où nous avons indiqué, en particulier, le volume de solution de soude N/500 nécessaire pour neutraliser 50 cm³ de la phase étherée et le coefficient de partage p .

TABLEAU N° 18

*Coefficients de partage des acides sulfurique, chlorhydrique
et nitrique entre l'eau et l'éther à 25°.*

	Solution aqueuse environ	cm ³ de HONa	<i>p</i>
SO ₄ H ₂	2 N	1,1 N/500	43 000
	N	0,75 »	33 000
	N/5	0,45 »	12 000
	N/10	0,05 »	
ClH	2 N	1,05 N/500	39 000
	N	0,5 »	42 000
	N/5	0,35 »	13 000
	N/10	0,05 »	
NO ₃ H	N	22 N/10	22,6
	N/5	42,7 N/500	117
	N/10	8 »	300

Nous voyons que les résultats obtenus sont très variables et ceci provient de la grande difficulté de ces mesures en particulier pour les solutions N/10 ou N/5.

Nous pouvons cependant conclure que l'acide nitrique est beaucoup plus soluble dans l'éther que les deux autres acides étudiés. Pour ces derniers l'acidité passant dans l'éther est certes très faible, mais on conçoit que dans un appareil à marche continue dans lequel un grand volume d'éther lave la solution aqueuse, cette acidité parasite puisse devenir suffisante pour gêner le dosage acidimétrique de l'acide succinique.

Conclusion.

Après avoir décrit un processus expérimental de détermination du coefficient de partage qui nous a paru susceptible de donner de meilleurs résultats que ceux précédemment

décrits, nous avons pu faire une série d'expériences qui permettent de tirer les conclusions suivantes :

1^o l'acide succinique est, à concentration égale, le plus soluble dans l'éther de tous les acides fixes du vin. L'acide citrique et surtout l'acide tartrique le sont beaucoup moins. Le coefficient de partage de l'acide succinique variant peu avec la dilution, il nous sera possible de l'extraire complètement de sa solution aqueuse au moyen de l'éther.

2^o les autres acides fixes du vin sont malgré tout assez entraînaibles par l'éther pour qu'ils constituent une gêne importante dans l'extraction quantitative de l'acide succinique.

Aussi sera-t-on amené à traiter l'ensemble des acides du vin par un oxydant capable de brûler tous ces acides fixes sans détruire l'acide succinique.

3^o l'étude de la variation du coefficient de partage de l'acide succinique avec le pH nous a permis de vérifier les conclusions basées sur la théorie classique de l'ionisation. De plus elle nous montre qu'on doit toujours se placer à un pH inférieur à 3 pour extraire l'acide succinique par l'éther.

4^o Les acides sulfurique et nitrique même en solutions diluées sont entraînaibles par l'éther (en petites quantités il est vrai) cela étant beaucoup plus nettement marqué pour le deuxième. Il faudra donc éviter d'avoir dans le liquide à soumettre à l'extraction étherée une concentration trop élevée en ces acides car les quantités entraînées en même temps que l'acide succinique risqueraient de gêner le dosage argentimétrique de ce corps.

5^o Des essais ont été faits pour essayer d'entraîner seulement l'acide succinique sans entraîner les acides minéraux forts préalablement neutralisés en réglant le pH à une valeur optima pour réaliser directement ces deux conditions. Les résultats obtenus, relatés plus bas, n'ont pas été favorables.

B. ÉTUDE THÉORIQUE DE L'EXTRACTION DISCONTINUE ET CONTINUE DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE SUCCINIQUE PAR L'ÉTHÉR

Dans les premières méthodes de dosage de l'acide succinique dans les vins, lorsqu'on voulait extraire cet acide d'une solution aqueuse par l'éther, on soumettait cette solution à l'extraction discontinue en la traitant à plusieurs reprises par agitation avec une quantité de dissolvant que l'on renouvelait après chaque opération. Mais dans ces conditions opératoires, l'extraction n'était pas complète car, le plus souvent, le nombre de lavages que l'on faisait était insuffisant; d'autre part cela obligeait à utiliser une quantité considérable de solvant.

On peut se rendre compte, en effet, par un calcul simple partant de la définition du coefficient de partage, qu'il faut un grand nombre de lavages pour arriver à l'extraction à peu près complète.

Théorie de l'extraction en ampoule à décantation.

Soit M cm³ d'une solution aqueuse de concentration égale à C_0 . Ajoutons N cm³ d'éther. On agite et laisse reposer; la concentration de la phase aqueuse diminue et devient C_1 ; l'éther au contraire s'est chargé d'acide: sa concentration y est D_1 et l'on a $\frac{C_1}{D_1} = p$, coefficient de partage entre l'éther et l'eau.

En écrivant que la quantité de substance dissoute se conserve, on obtient :

$$M C_0 = M C_1 + N D_1$$

D'où on peut tirer
$$\frac{C_1}{C_0} = \frac{M}{M + \frac{N}{p}}$$

Après n lavages, le rapport entre la concentration finale et la concentration initiale sera :

$$\frac{C_n}{C_0} = \left(\frac{M}{M + \frac{N}{p}} \right)^n$$

Appliquons cette formule générale au cas de l'acide succinique. Combien faudra-t-il de lavages (n) pour enlever à la phase aqueuse les 99/100 de son acide succinique en supposant par exemple que $M = N$ et sachant que $p = 8$.

Il nous faut calculer n pour que

$$\frac{C_n}{C_0} = \frac{1}{100} \quad \text{c'est-à-dire} \quad \log \frac{1}{100} = n \log \frac{1}{1 + \frac{1}{8}}$$

d'où $n = 39,1$ soit 40 lavages.

Donc pour enlever les 99 % de l'acide succinique de 50 cm³ de solution, il faudra employer un grand volume d'éther s'élevant à 2.000 cm³ utilisés en 40 décantations successives.

On conçoit aisément que cette opération des plus longues ne soit pas recommandée.

Aussi depuis longtemps a-t-on eu l'idée d'employer des appareils pouvant extraire d'une façon continue au moyen de l'éther, les substances se trouvant en solution aqueuse.

Théorie de l'extraction continue.

Ce lavage de la solution à l'éther suit une loi très simple, à savoir :

il y a un rapport constant entre les concentrations de la substance dissoute dans la phase aqueuse et dans la phase éthérée.

Soit C_1 la concentration dans la phase aqueuse et C_2 celle de la phase éthérée. $\frac{C_1}{C_2} = p$ est le coefficient de partage.

Nous avons vu que pour l'acide succinique le coefficient de partage p ne variait presque pas avec la concentration et qu'en présence d'une petite quantité d'acide sulfurique, il était invariable.

Partant de cette base, nous pouvons alors calculer facilement la marche de l'entraînement continu de l'acide succinique dans une solution qui est parcourue par un courant d'éther pur comme celui que l'on obtient dans un appareil appelé perforateur semblable à celui que nous décrivons page 86.

Le calcul que nous allons appliquer à ce cas est d'ailleurs semblable à celui que l'on établit dans le cas de la distillation à l'entraînement par la vapeur d'eau d'une solution d'acide volatil (1).

Soit donc A_1 la quantité initiale d'acide soumis à l'entraînement (2),

A_2 la quantité restant après l'entraînement,

Y la quantité d'acide entraîné,

M le volume de solution aqueuse soumis à l'entraînement à volume constant,

N le volume de liquide éthéré entraîné.

Le titre d'acide dans l'éther est $\frac{dY}{dN}$ et dans la solution

aqueuse $\frac{A_1 - Y}{M}$. On sait que le coefficient de partage p est égal au rapport de la concentration dans la phase aqueuse à la concentration dans la phase éthérée :

$$p = \frac{\frac{A_1 - Y}{M}}{\frac{dY}{dN}} \quad \text{d'où} \quad \frac{\frac{dY}{dN}}{\frac{A_1 - Y}{M}} = \frac{1}{p}$$

(1) JAULMES. — *Thèse Doctorat ès-Sciences*, Montpellier, 1932, Presses Universitaires de France, édit., Paris.

(2) Quantités exprimées d'une façon quelconque mais homogène pour A_1 , A_2 et Y ; par exemple en cm^3 N/10 ou en millimolécules.

$$d \log_n (A_1 - Y) = - \frac{1}{\phi} \frac{dN}{M}$$

et comme M est constant :

$$\log_n \frac{A_1 - Y}{A_1} = - \frac{1}{\phi} \cdot \frac{N}{M} \quad (1)$$

$$Y = A_1 \left(1 - e^{-\frac{N}{\phi M}} \right)$$

Cette équation nous permet de calculer sans trop de difficultés les quantités d'acide qui ont été entraînées connaissant la quantité mise en œuvre, le volume de solution aqueuse traitée et celui de l'éther qui a traversé cette solution.

En réalité il est surtout intéressant de déterminer le volume N de solvant qu'il faut faire passer à travers un volume M de solution pour entraîner de façon pratiquement totale l'acide succinique qui s'y trouve.

Pour entraîner la totalité de cet acide succinique, il faudrait un volume infini d'éther car $e^{-\frac{N}{\phi M}}$ ne peut être nul qu'avec N infini, mais on peut recueillir un volume N de cet éther tel que la quantité $f = \frac{A_2}{A_1}$ d'acide non entraîné rapportée à l'acide mis en œuvre soit aussi petite qu'on voudra; pour que l'erreur relative soit inférieure à f il faudra que :

$$\frac{A_2}{A_1} \leq f$$

$$- \frac{N}{\phi M} \leq \log_n f$$

$$\frac{N}{\phi M} \geq \log_n \frac{1}{f}$$

$$N \geq M \phi \log_n \frac{1}{f}$$

$$N \geq 2,303 M \phi \log \frac{1}{f}$$

Nous pouvons dire que pour obtenir l'entraînement de la même fraction $1 - f$ de l'acide mis en œuvre, c'est-à-dire, si l'on veut obtenir l'entraînement pratiquement total avec l'erreur relative f , il faudra entraîner un volume de liquide N proportionnel au volume M du liquide soumis à l'entraînement, à la grandeur du coefficient de partage p et indépendant de la quantité d'acide à entraîner.

Dans les expériences qui suivent nous avons autant voulu rechercher expérimentalement le volume ainsi déterminé théoriquement que contrôler que cet entraînement continu obéissait bien aux équations théoriques établies plus haut.

Pour cela il nous a paru judicieux de calculer à l'aide des données expérimentales la valeur du coefficient de partage auquel obéit l'acide succinique entre l'eau et l'éther au cours de l'entraînement; la fixité de ce coefficient prouve la validité de la théorie.

Ce coefficient de partage se calcule facilement en remarquant que dans l'équation (1) on peut remplacer $A_1 - Y$ par A_2 , d'où :

$$\log_n \frac{A_2}{A_1} = - \frac{1}{p} \cdot \frac{N}{M} \quad \text{d'où} \quad \frac{1}{p} = \log_n \frac{A_1}{A_2} \cdot \frac{M}{N}$$

$$\text{et} \quad \frac{1}{p} = 2,303 \cdot \log \frac{A_1}{A_2} \cdot \frac{M}{N} \quad (2)$$

Appareil.

Le principe de la méthode que nous avons utilisée est le suivant :

Étant donné un volume fixe de solution aqueuse contenant une quantité déterminée d'acide succinique, on le soumet à l'entraînement continu par de l'éther pur. On fractionne l'éther qui a barboté dans la solution et on dose dans chaque fraction la quantité d'acide succinique extrait. On peut ensuite à partir de ces résultats calculer p pour chaque fraction d'après l'équation (2).

Nous ne pouvions pas utiliser pour ces mesures les appareils employés dans les laboratoires pour le lavage continu des solutions; il nous fallait les modifier de manière à pouvoir prélever au cours de l'entraînement des volumes connus d'éther.

L'appareil (fig 4) que nous avons adopté à cet effet comprend un tube en verre B à l'intérieur duquel on met la solution aqueuse d'acide succinique à extraire. A la partie supérieure A de ce tube arrive de la vapeur d'éther provenant d'un générateur formé d'un ballon pyrex de deux litres chauffé au bain-marie électrique. Cet éther se condense dans le réfrigérant R qui surmonte le barboteur et de là se déverse dans un entonnoir. Lorsque le volume d'éther ainsi condensé est suffisant pour vaincre la pression de la solution aqueuse, il sort du bas de l'entonnoir, lave la solution et à cause de sa densité vient surnager à la surface de l'eau. De là il s'écoule au moyen d'un orifice latéral L, dans un entonnoir à robinet gradué. On peut prélever ainsi un volume connu de l'éther qui a lavé la solution d'acide succinique.

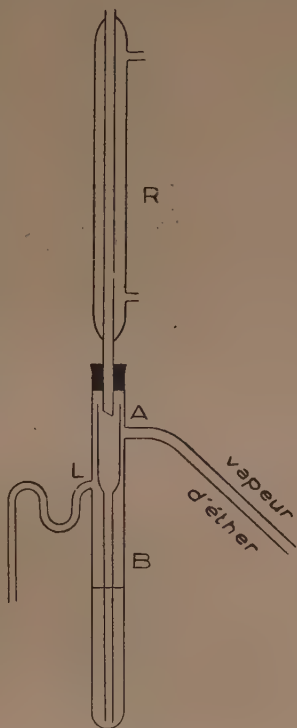


Figure 4

Marche d'une expérience.

On introduit dans le barboteur 25 cm³ de solution d'acide succinique de concentration connue (déterminée par acidimétrie). On a ainsi A_1 = quantité initiale d'acide soumis à l'entraînement.

Le ballon générateur où se trouve un grand volume d'éther (1.500 cm^3) est chauffé au bain-marie.

Au moyen du mesureur (entonnoir à robinet) on recueille dans des Erlenmeyers des volumes connus de l'éther qui a barboté dans la solution. On peut ainsi calculer à chaque instant le volume N du liquide éthéré entraîné.

Chaque fraction recueillie est évaporée au bain-marie, reprise par quelques centimètres cubes d'eau distillée et dosée au moyen d'une solution de soude $N/20$ en présence de phénolphthaléine. On en déduit Y = quantité d'acide entraîné et $A_2 = A_1 - Y$ = quantité d'acide restant après l'entraînement.

En appliquant la formule (2), on peut calculer le coefficient de partage p pour chaque fraction.

Entraînement de l'acide succinique par l'éther.

Nous avons opéré sur une solution d'acide succinique $N/25$ environ.

Les résultats d'une opération sont consignés dans le tableau suivant donné à titre d'exemple de manipulation et de calcul.

Ce tableau nous montre que :

1° le volume d'éther nécessaire pour entraîner pratiquement la totalité de l'acide succinique est donc de 1590 cm^3 lorsque le volume de la solution aqueuse à extraire est de 25 cm^3 .

2° les valeurs obtenues pour p à partir des résultats expérimentaux sont très sensiblement constantes. Pour les deux premières fractions, ces chiffres sont légèrement supérieurs aux autres : ceci provient du fait qu'au début de l'expérience les premières vapeurs d'éther se condensent en partie sur les parois mêmes du barboteur et ainsi ne viennent pas laver la solution d'acide succinique ; par conséquent la quantité d'acide succinique est moindre dans la phase éthérée et p devient plus grand.

TABLEAU N° 19

*Entraînement par l'éther d'une solution aqueuse
d'acide succinique environ N/25*

Fractions	Contenu du barboteur (25 cm ³ eau)		Éther de lavage			p
	Acide succinique en cm ³ N/20	Concen- tration moyenne de l'acide en milli- molécules/ Litre	Vo- lume N	Titrage en cm ³ N/20	Concentra- tion de l'acide entraîné	
I	20,50	0,9625	50	2,50	0,125	15,4
2	18,00	0,8425	50	2,30	0,115	14,9
3	15,70	0,6837	100	4,05	0,2025	14,2
4	11,65	0,5062	100	3,05	0,1525	13,8
5	8,60	0,3762	100	2,15	0,1075	13,8
6	6,45	0,2825	100	1,60	0,080	13,8
7	4,85	0,2137	100	1,15	0,0577	14,0
8	3,70	0,1632	100	0,85	0,0425	14,2
9	2,85	0,1262	100	0,65	0,0325	14,3
10	2,20	0,0975	100	0,50	0,025	14,5
11	1,70	0,0750	100	0,40	0,020	14,5
	1,30					

Nous notons de même un écart dans les dernières fractions car à ce moment là l'erreur que l'on peut commettre dans la mesure de l'acidité entraînée est plus importante.

A ces remarques près, les valeurs obtenues pour p peuvent être considérées comme suffisamment constantes et par conséquent se trouve vérifiée la théorie que nous avons exposée au début de cette étude.

p ainsi déterminé expérimentalement est supérieur au coefficient de partage de l'acide succinique entre l'eau et l'éther mesuré dans le premier chapitre (13,8 au lieu de 8). Cela vient de ce que le lavage de la solution aqueuse par de

l'éther qui arrive goutte à goutte ne donne qu'une agitation très faible et celui-ci ne reste pas un temps suffisant pour permettre à l'équilibre de s'établir entre les deux phases. Cet équilibre n'est ici qu'à moitié réalisé.

Entraînement de l'acide succinique en présence d'acide sulfurique.

Nous avons déjà vu au cours de l'étude du coefficient de partage qu'un acide fort tel que l'acide sulfurique faisait reculer d'une façon pratiquement totale l'ionisation de l'acide succinique en solution aqueuse, si bien que le coefficient de partage diminuait et devenait constant (7,6).

Il nous a paru intéressant de rapprocher de cela la marche de l'entraînement continu de l'acide succinique par l'éther en présence d'acide sulfurique, d'autant plus que lors du dosage, c'est dans ces conditions opératoires que l'on se placera.

Mais nous avons vu que si la concentration en acide sulfurique est assez importante, des quantités appréciables de cet acide sont entraînées par l'éther. Par conséquent il a été indispensable de soumettre au préalable à l'entraînement continu par l'éther une solution d'acide sulfurique de concentration égale à celle que l'on emploie dans le dosage. Ayant ainsi déterminé quelle quantité de cet acide passait dans chaque fraction, nous avons pu étudier l'entraînement de l'acide succinique en présence de la même quantité d'acide sulfurique que celle soumise à l'expérience précédente et nous avons pu calculer la quantité d'acide succinique entraînée.

1° ENTRAÎNEMENT DE L'ACIDE SULFURIQUE

Le volume M de solution à extraire était de 25 cm³; la quantité d'acide sulfurique mise en œuvre était : 2 cm³ d'acide pur à 66°B; soit 3 g 6 ou 73.5 millimolécules; cette solution était donc 2,94 N.

Nous avons observé effectivement un passage appréciable de l'acide sulfurique dans la phase étherée puisque pour neutraliser 100 cm³ d'éther qui ont traversé goutte à goutte les 25 cm³ de solution aqueuse placés dans un tube de manière à occuper 6 cm 5 de hauteur, il a fallu 0 cm³ 4 de soude N/100 en moyenne, cette quantité s'étant maintenue sensiblement constante pendant le passage de 2 l 300 d'éther à travers les 25 cm³ de solution aqueuse. La vitesse de passage était de 400 cm³ à l'heure.

Cette concentration de l'acide sulfurique dans l'éther établit le coefficient de partage de cet acide entre l'eau et l'éther à 70.000 environ. Ce coefficient de partage est très nettement différent de celui obtenu en ampoule à décantation; en effet dans une ampoule à décantation l'équilibre s'établit d'une façon complète tandis que dans l'extraction continue l'équilibre est très incomplet, ce qui tend à augmenter le coefficient de partage.

La comparaison des deux valeurs nous indique que l'équilibre n'est que seulement à demi réalisé, soit un rapport voisin de celui que nous avons obtenu avec l'acide succinique pur, comme il fallait s'y attendre.

2° ENTRAÎNEMENT DE L'ACIDE SUCCINIQUE EN PRÉSENCE D'ACIDE SULFURIQUE

Les quantités d'acide entraîné par l'éther ont été réduites de la quantité d'acide sulfurique entraîné qui d'ailleurs est proportionnellement insignifiante quand on étudie l'entraînement de 25 cm³ d'une solution N/25 en acide succinique et 2,94 N en acide sulfurique. Au début de l'entraînement la quantité d'acide sulfurique à retrancher est inférieure à 1 % et ce n'est qu'à la fin de l'entraînement quand il y a très peu d'acide succinique qu'elle devient relativement plus importante. Le coefficient de passage de l'acide succinique au cours de cet entraînement s'est maintenu aux alentours de 11,5. Cette valeur est plus faible que celle obtenue

dans le cas du lavage de l'acide succinique en solution pure qui était de 13,8 en moyenne. D'autre part elle est nettement plus forte que celle obtenue en ampoule à décantation puisqu'elle atteint les $3/2$, ce qui montre que l'éther s'est saturé aux $2/3$ environ en passant à travers la solution.

Pour améliorer le coefficient de barbotage nous avons cherché à modifier l'appareil comme on le verra au paragraphe suivant.

Entraînement par l'éther avec admission de la vapeur directement dans le liquide à extraire.

Dans l'appareil précédemment utilisé l'agitation n'était pas des plus énergiques, l'éther ne faisant que traverser de bas en haut la solution aqueuse. Aussi avons nous pensé qu'en faisant arriver directement de la vapeur d'éther dans la solution aqueuse, l'extraction en serait facilitée car dans ces conditions le brassage est très énergique.

APPAREIL (fig. 5)

Il comprend un tube dans lequel on met la solution aqueuse à étudier. On fait arriver au bas de ce tube de la vapeur d'éther provenant d'un générateur (ballon chauffé au bain-marie). La vapeur d'éther se condense et revient en contact avec la solution aqueuse; ainsi les deux phases éther et eau agitées par la vapeur qui barbote sont énergiquement mélangées. Ensuite un tube latéral supérieur évacue vers un décanteur le trop plein d'éther. Dans ce décanteur latéral *D* les gouttes d'eau entraînées par cet éther se séparent et retournent dans la partie principale de l'appareil par la tubulure latérale inférieure. Par la tubulure *S*, l'éther saturé d'acide succinique s'écoule vers un appareil : entonnoir spécial appelé mesureur *M* qui permet sans peine de recueillir des quantités déterminées de cet éther en vue de son dosage acidimétrique.

Le réfrigérant R' condense les petites quantités d'éther qui peuvent s'échapper, tout en permettant l'équilibre de pression avec l'atmosphère de l'intérieur du décanteur.

MARCHE D'UNE EXPÉRIENCE

La technique est la même que celle que nous avons utilisée dans les déterminations précédentes.

RÉSULTATS

Nous avons traité par l'éther en vapeur et en liquide 25 cm³ d'une solution aqueuse N/25 d'acide succinique et en recueillant l'éther saturé d'acide succinique par fractions de 50 puis 100 cm³. Nous avons ainsi fait passer 1200 cm³ en 3 heures 45 environ.

Nous avons observé une remarquable fixité du rapport p pendant tout cet entraînement. Ce coefficient de partage s'élève à 11,1, très nettement plus faible qu'avec le premier appareil, montrant que le barbotage de la vapeur d'éther permettait une saturation beaucoup plus poussée de l'éther en acide succinique.

Toutefois nous ne constatons pas que ce barbotage soit suffisant pour obtenir la saturation.

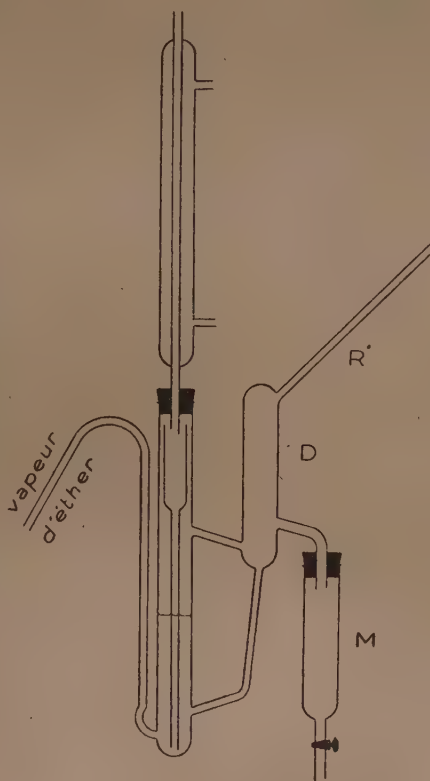


Figure 5

En comparant le coefficient de partage dynamique ainsi mesuré à 34° à celui déterminé par la méthode statique en ampoule à décantation à la température très voisine de 32° nous observons que l'éther s'est aux 8/10 saturé environ.

Remarquons que dans ces conditions le calcul montre qu'avec 1.280 cm³ d'éther passant en 4 heures environ on arriverait à extraire les 99 % de l'acide succinique d'une solution.

Comparaison des diverses techniques d'entraînement.

Dans le tableau suivant nous avons rassemblé les résultats obtenus par les diverses techniques que nous avons utilisées.

TABLEAU N° 20

Comparaison des diverses techniques d'entraînement de l'acide succinique contenu dans 25 cm³ de solution aqueuse

Volume d'éther qui a lavé la solution	Entraînement simple				Entraînement avec barbotage de vapeur	
	sans SO ₄ H ₂		avec SO ₄ H ₂			
	<i>p</i>	Acide entraîné p. 100	<i>p</i>	Acide entraîné p. 100	<i>p</i>	Acide entraîné p. 100
50	15,4	12,2	13,8	13,5	10,8	17,3
100	14,9	23,4	12,8	26,7	10,7	31,5
200	14,2	43,2	11,8	48,25	11,1	51,6
300	13,8	58	11,7	64	11,1	66,3
400	13,8	68,6	11,5	75	11,1	76,3
500	13,8	76,3	11,5	82,5	11,2	83,3
600	14	82	11,3	88	11,2	88,4
700	14,2	86	11,1	92	11,1	92
800	14,3	89	10,7	95	11	94,7
900	14,5	91,3	10,3	97	10,5	97
1000	14,5	93,3			9,8	98

C. EXTRACTION PAR L'ÉTHER DES DIVERSES SUBSTANCES CONTENUES DANS LE VIN

L'étude que nous venons de faire nous a permis de vérifier que l'extraction de l'acide succinique par lavage à l'éther obéit aux lois que l'on peut établir par le raisonnement à partir de la valeur du coefficient de partage de cet acide entre l'eau et l'éther. Nous avons vu que l'acide sulfurique faiblement entraînable lui aussi dans les conditions où nous opérons, obéissait à ces mêmes règles. Les mesures que nous avons faites, nécessitaient des manipulations excessivement laborieuses qui s'éloignent d'une façon très importante des conditions d'un lavage pratique.

Nous avons pensé qu'il était par conséquent nécessaire de vérifier qu'avec l'appareil utilisé pratiquement pour les extractions en vue des dosages, nous retrouvions la vérification des données de notre théorie et nous obtenions bien dans les conditions précitées l'extraction quantitative de notre acide succinique.

Il nous a paru également important d'étudier avec l'appareil pratique l'entraînement des différentes substances que l'on peut trouver normalement dans le vin dans les conditions où l'on peut entraîner tout l'acide succinique. Il nous a paru en effet inutile pour ces substances, en quelque sorte accessoires, d'étudier l'entraînement théorique avec l'appareil et la technique décrite plus haut.

Les résultats donnés par cette étude nous ont tellement étonné que nous nous sommes demandé si dans l'appareil que nous avons utilisé il n'y avait pas d'entraînement mécanique de gouttes de solution aqueuse. Aussi avons-nous également soumis à l'action de l'éther, dans ce même appareil des substances que nous pouvions penser n'être en aucune façon miscibles à l'éther et qui par conséquent n'auraient pu être entraînées que suivant un mécanisme correspondant et bien connu dans la distillation sous le nom de « primage ».

Appareil.

Depuis longtemps déjà, les auteurs ont proposé en vue de l'extraction pratique des solutions par l'éther, divers appareillages. Citons celui de PARTHEIL-ROSE que CLAUSEN (1)

a modifié pour l'adapter à l'entraînement de l'acide lactique dans un petit volume d'urine. LAFARGUE (2) à son tour, pour obtenir le même résultat, a apporté quelques changements dans certains détails de construction.

Notre préférence est allée à l'appareil décrit par M. JAULMES (3) dans son livre, car sa construction en est très facile et peut être réalisée dans n'importe quel laboratoire. Son principe est d'ailleurs le même que ceux jusqu'ici proposés.

En voici la description (fig. 6).

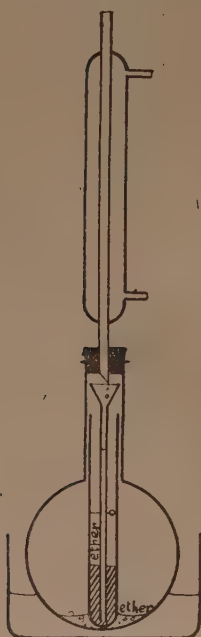


Figure 6

Un ballon en verre pyrex de 1 litre sert de générateur d'éther. Dans le col se trouve le barboteur constitué tout simplement par un gros tube à essai de 15 cm 5 de hauteur et de 2 cm 25 de diamètre. Ce tube porte à 11 cm de sa base une petite ouverture latérale.

Dans le barboteur on place un entonnoir constitué par un tube de verre que l'on évase à la partie supérieure : les dimensions nécessaires sont de 22 cm 5 de hauteur et 0 cm 8 comme diamètre intérieur.

Enfin le ballon est surmonté d'un réfrigérant ascendant.

(1) S. W. CLAUSEN. — *Journ. of Biological Chemistry*, 1922, **52** p. 263.

(2) LAFARGUE. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1931, **13**, p. 703.

(3) JAULMES. — *Analyse des vins*, Dubois et Poulain, édit., Montpellier.

Dans le barboteur on place la solution aqueuse à étudier et dans le ballon 40 cm³ d'éther environ et on chauffe le tout au bain-marie électrique.

Le fonctionnement de l'appareil est évident. L'éther contenu dans le ballon est vaporisé, il est condensé par le réfrigérant et arrive par l'entonnoir au bas de la solution aqueuse. Il la lave et vient surnager; de là il s'écoule par l'orifice latéral et retombe dans le ballon. Le cycle est ainsi fermé.

Un certain nombre de précautions sont cependant à observer pour avoir de bons résultats. Tout d'abord la température du bain-marie doit être de 60°. Si on est au-dessous, l'opération est considérablement ralentie. Inversement, si on chauffait trop, le liquide à extraire s'échaufferait plus vite que le courant d'éther ne peut le refroidir et l'éther qui se trouve dans le barboteur se mettrait également à bouillir. De même il est indispensable de poser le barboteur sur un petit support de 1 cm de haut environ, de manière à ce qu'il ne soit pas en contact avec le fond du ballon.

Entraînement par cet appareil des acides organiques du vin.

Nous avons déjà vu que la formule $N \geq 2,303 Mp \log \frac{1}{f}$

nous permettait de déterminer à priori dès que l'on connaît p , le volume minimum N qu'il faut faire passer sur M cm³ de solution aqueuse pour que l'acide succinique contenu dans la solution soit entraîné d'une façon pratiquement totale, c'est-à-dire en ne négligeant qu'une fraction f d'acide succinique.

Lorsqu'on part de 25 cm³ de solution aqueuse le calcul montre que pour entraîner les 99 % il faut 1590 cm³ environ d'éther. Dans l'appareil pratique il n'est pas possible de mesurer un volume connu comme on pouvait le faire par exemple dans le cas de l'entraînement à la vapeur d'eau. Mais on pourrait essayer de calculer la quantité d'éther qui

passé à travers le laveur par unité de temps. Il serait alors facile de déterminer combien de temps il faut faire marcher cet appareil pour que le lavage soit suffisant. Mais il nous a été très difficile de mesurer d'une façon précise ce débit. Aussi avons-nous préféré avoir recours à l'expérience en mesurant tout simplement le temps minimum nécessaire pour extraire tout l'acide succinique.

MARCHE D'UNE EXPÉRIENCE

20 cm³ d'une solution aqueuse contenant une quantité connue de la substance à extraire, sont introduits dans le barboteur. On verse dans le ballon 40 cm³ d'éther pur. On chauffe au bain-marie à 60°. Au bout d'un temps déterminé, on arrête le chauffage, sort le barboteur en rinçant ses parois extérieures à trois reprises avec une petite quantité d'éther. On évapore l'ensemble de l'éther (initial et celui provenant du lavage) au bain-marie dans le ballon même où a eu lieu l'entraînement. On reprend par quelques centimètres cubes d'eau et dose directement dans le ballon par une solution titrée de soude en présence de phénolphtaléine.

ACIDE SUCCINIQUE

C'est ainsi que nous avons opéré tout d'abord sur 20 cm³ de solution contenant 1 g 50 d'acide succinique par litre, soit 25,4 milliéquivalents.

Au bout de 4 heures on extrait les 90 % de l'acide initial.

»	»	»	6	»	»	»	»	96	%	»	»	»
»	»	»	9	»	»	»	»	99	%	»	»	»

Donc pour extraire pratiquement la totalité de l'acide succinique, dans les conditions opératoires indiquées, 9 heures sont nécessaires.

AUTRES ACIDES ORGANIQUES

Nous avons mesuré quels étaient les pourcentages des autres acides organiques du vin qui étaient ainsi entraînés dans les mêmes conditions opératoires (9 h.).

Nous avons opéré sur les solutions suivantes :

acide tartrique à 2 g 5 par litre, soit	33,4	milliéquivalents,
acide malique à 2 g 5 » » »	37,3	»
acide lactique à 4 g 3 » » »	47,8	»
acide citrique à 2 g 3 » » »	36	»

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

*Pourcentages d'acides organiques entraînés au bout de 9 heures
(volume de solution aqueuse mis en œuvre = 20 cm³)*

Acide succinique	100	p. 100
» lactique	96,3	»
» malique	24,6	»
» citrique	21,5	»
» tartrique	10	»

Entraînement d'autres substances se trouvant ou pouvant se trouver dans le vin et de substances témoins en principe non entraînaibles.

En opérant dans les mêmes conditions, nous avons soumis à l'entraînement un certain nombre de produits se trouvant normalement dans le vin ou susceptibles d'y être ajoutés au cours du dosage de l'acide succinique. De manière à vérifier qu'il n'y a pas d'entraînement purement mécanique, nous avons également opéré sur des corps témoins en principe non entraînaibles.

Dans chaque expérience l'éther ayant lavé la solution est évaporé dans le ballon même où a eu lieu l'entraînement;

on reprend ensuite par quelques centimètres cubes d'eau distillée; sur cette solution aqueuse on procède à la recherche ou au dosage de la substance. Les réactions utilisées sont indiquées dans la colonne 5 du tableau qui suit.

On a toujours opéré sur 20 cm³ de liquide et l'entraînement a été poursuivi pendant 9 heures.

TABLEAU N° 21

Corps étudié	Concentration de la solution mise en expérience		Entraîné p. 100	Réaction utilisée
	en grammes par litre	en milli-équivalents par litre		
Glucose	5	25,2	0	Fehling
Lévulose	5	27,8	0	—
ClNa	4,25	72,7	0	NO ₃ Ag
SO ₄ Na ₂	5	35,2	0	Cl ₂ Ba
SO ₄ Cu	1,26	2	0	HONH ₄
PO ₄ KH ₂	5	36,8	0	Nitromolybdate
Sel de Seignette.	5	17,7	0	Résorcine sulfurique
ClO ₄ H	6	57,2	11	Dosage par la Soude
NO ₃ H	2,85	45,2	22	
PO ₄ H ₃	1,5	30,6	0	»
SO ₄ H ₂	2,5	51	0	»
»	9	183,5	0,27	»
»	18	367	0,16	»
»	27	550,5	0,14	»
»	45	917,5	0,43	»
»	90	1835	0,38	»
»	180	3670	0,23	»
»	270	5505	0,18	»

Nous voyons donc que la plupart des substances étudiées aux concentrations indiquées, ne sont pas entraînées dans

ces conditions. L'étude des substances dites témoins nous montre qu'il n'y a pas d'entraînement purement mécanique de gouttes de solution aqueuse.

L'acide sulfurique a fait l'objet d'une étude assez poussée car la plupart des oxydants que l'on utilise comme agents différenciateurs, agissent en milieu sulfurique. On peut voir d'après le tableau précédent que des quantités appréciables de cet acide sont entraînées par l'éther dès que la concentration de la solution aqueuse est assez forte, comme il fallait s'y attendre d'après l'étude du coefficient de partage de cet acide faite au chapitre précédent.

L'acide nitrique, même en solution diluée, est extrait d'une manière très appréciable par l'éther. Ceci mérite quelque attention, car d'ores et déjà on peut déconseiller l'emploi de cet acide comme agent possible d'oxydation. En effet, les ouvrages indiquent le plus souvent que l'acide nitrique n'oxyde pas l'acide succinique alors qu'il est susceptible de détruire les autres acides fixes du vin. On pourrait donc songer à l'utiliser comme agent différenciateur. Mais du fait qu'il est notablement entraîné par l'éther, il est susceptible de gêner le dosage acidimétrique de l'acide succinique et même le dosage argentimétrique après neutralisation, comme nous l'avons montré plus haut. Aussi avons-nous cru bon de voir s'il n'était pas possible, par un procédé ou par un autre, de corriger cet inconvénient grave, en obtenant l'extraction complète de l'acide succinique sans entraîner l'acide minéral.

D. RECHERCHE D'UNE MÉTHODE D'EXTRACTION SPÉCIFIQUE DE L'ACIDE SUCCINIQUE EN PRÉSENCE D'ACIDES MINÉRAUX

Nous avons essayé plusieurs procédés pour éviter l'entraînement des acides minéraux par l'éther tout en entraînant la totalité de l'acide succinique.

Nous avons tout d'abord utilisé un double barbotage, puis nous avons mis en œuvre des méthodes de neutralisation partielle préalable qui nous avaient paru susceptibles de résoudre le problème sans trop de difficultés pratiques.

1^o Double barbotage.

Nous avons pensé qu'en lavant à l'eau l'éther qui avait barboté dans une solution d'acide succinique et d'acide nitrique, éther qui avait dissous par conséquent une grande proportion d'acide succinique et une quantité beaucoup moins importante d'acide nitrique, on retiendrait ainsi l'acide nitrique beaucoup plus soluble dans l'eau que dans l'éther.

Pour cela nous avons superposé dans un ballon à long col, deux barboteurs identiques à celui de l'appareil JAULMES.

Dans le barboteur supérieur nous introduisons l'acide succinique à extraire mélangé à de l'acide nitrique. Dans l'inférieur nous mettons de l'eau distillée.

Mais les expériences ont montré que si l'on pouvait toujours extraire de cette manière la totalité de l'acide succinique, des quantités encore assez importantes d'acide nitrique étaient également entraînées, parce que dans un simple lavage à travers une couche d'eau de quelques centimètres, l'éther n'abandonne pas tout son acide nitrique. Il faudrait plusieurs lavages successifs ou bien un lavage à travers une colonne d'eau suffisamment haute. Les difficultés d'appareillage et d'application pratique sont alors apparues comme étant prohibitives.

2^o Neutralisation de l'acidité minérale.

A. — ACIDITÉ NITRIQUE

A la solution d'acide succinique contenant la quantité d'acide nitrique qui serait théoriquement nécessaire pour

oxyder les matières extractives du vin, ajoutons une quantité de soude strictement nécessaire pour neutraliser l'acide nitrique sans neutraliser l'acidité succinique et soumettons ce mélange à l'entraînement continu pendant les 9 heures indispensables pour l'extraction complète de l'acide succinique.

Pratiquement à 20 cm³ d'une solution N/20 d'acide succinique, nous avons ajouté 5 cm³ d'acide nitrique à 53 % en NO₃H ($d = 1,334$). Neutralisons immédiatement au moyen d'une solution concentrée de soude en présence de phénolphthaléine et ajoutons 10 cm³ d'acide sulfurique N/10, quantité juste suffisante pour libérer exactement l'acide succinique.

Après avoir ramené à un volume convenable on extrait à l'éther pendant 9 heures et on dose l'acide succinique ainsi extrait par argentimétrie.

Les résultats que nous avons obtenus dans de nombreuses expériences nous ont montré qu'il n'était pas possible d'extraire ainsi la totalité de l'acide succinique introduit initialement. De plus ces résultats ont été assez inconstants et l'erreur que l'on peut commettre est importante. En effet, en moyenne nous n'avons pu doser ainsi que 90 ± 5 % de l'acide mis en œuvre.

Le liquide que nous soumettons à l'action de l'éther contient une grande proportion de nitrate de sodium provenant de la neutralisation de l'acide nitrique. Nous avons pensé que ce corps gênait peut-être l'extraction de l'acide succinique.

Pour le vérifier nous avons fait l'expérience suivante :

20 cm³ de solution d'acide succinique N/20 sont additionnés de 3 g de nitrate de sodium. On soumet à l'entraînement par l'éther dans l'appareil JAULMES : au bout de 9 heures on n'a extrait que les 94 % de l'acide mis en œuvre. Portant le temps d'extraction à 12 heures, nous n'avons pu en obtenir que les 95 %.

Donc, en présence de nitrate de sodium en forte proportion, nous n'arrivons pas à extraire totalement l'acide succi-

nique, même en prolongeant la durée de l'opération. Il y a une perte d'environ 5 %, comme si le nitrate de sodium retenait énergiquement les dernières traces d'acide succinique.

On pourrait cependant arriver, par un moyen détourné, à une extraction complète comme le prouve l'expérience suivante :

20 cm³ de solution N/20 d'acide succinique contenant 3 g de nitrate de sodium sont lavés à l'éther pendant 9 heures. Au bout de ce temps, on évapore l'éther du ballon générateur, reprend le résidu par quelques centimètres cubes d'eau à plusieurs reprises de manière à l'éliminer complètement. On introduit alors de l'éther neuf et poursuit l'extraction pendant une nouvelle période de 9 heures; on termine comme ci-dessus et réunit les eaux de lavage. Un dosage argentimétrique permet alors de retrouver les 100 % de l'acide succinique initial.

Donc, même en présence d'une forte proportion de nitrate de sodium, on peut arriver à extraire complètement l'acide succinique en renouvelant l'éther au cours de l'opération et en augmentant le temps d'extraction. Mais la technique nécessaire pour atteindre ce résultat est fort longue et inapplicable pratiquement, si bien que c'est là une raison importante qui fait rejeter l'acide nitrique comme agent différenciateur. L'étude de cet agent sera d'ailleurs reprise plus bas.

B. — ACIDITÉ SULFURIQUE

Cet acide se trouve en quantité importante dans le vin lorsqu'on a oxydé les substances extractives par le mélange sulfopermanganique. N'étant pas oxydant lui-même, il sera toujours accompagné de sulfate de manganèse, puisque, nous le verrons plus loin, c'est le permanganate de potassium qui est l'agent d'oxydation de choix. Nous avons essayé trois procédés différents pour neutraliser l'acidité sulfurique libre : l'un par addition d'une quantité *mesurée* de carbonate

de calcium et filtration du sulfate de calcium (procédé qui a l'avantage de ne pas laisser subsister en solution de sel, dont nous avons vu plus haut l'inconvénient possible), l'autre par neutralisation ménagée par la soude, et un autre enfin en amenant la réaction du milieu à un pH tel que l'acide minéral soit neutralisé tandis que l'acide succinique reste libre et entraînable par l'éther.

a) *Neutralisation de l'acide sulfurique par le carbonate de calcium*

Connaissant la quantité d'acide sulfurique mise en œuvre et le volume de solution de permanganate de potassium nécessaire pour obtenir la destruction, il est possible de calculer la quantité d'acide sulfurique qui reste à l'état de liberté. On peut alors ajouter du carbonate de calcium à la dose nécessaire pour neutraliser la presque totalité de cet acide que l'on précipite ainsi sous forme de sulfate de calcium que l'on élimine par filtration. La neutralisation complète de l'acide sulfurique par un excès de carbonate de calcium ne conduit pas à de bons résultats, puisqu'on obtient un abondant précipité de carbonate de manganèse qui entraîne une quantité importante d'acide succinique sous forme de succinate de manganèse.

Nous avons effectué de cette manière la destruction permanganique sur le mélange des acides organiques fixes du vin.

Les résultats ont été des plus variables : dans certains cas on retrouvait une acidité supérieure à celle qui était apportée par l'acide succinique, montrant le passage d'une petite quantité d'acide sulfurique, dans d'autres cas elle était inférieure, prouvant ainsi qu'il y avait des pertes en acide succinique.

Cette méthode ne présente pas une sécurité suffisante pour pouvoir être appliquée d'une manière pratique, étant donné qu'il est très difficile de calculer *exactement* la quantité

d'acide sulfurique qui est restée libre après la destruction permanganique.

b) *Saturation ménagée par la soude*

Au mélange d'acides fixes ou au vin traités par le mélange sulfopermanganique, nous avons ajouté de la soude concentrée en quantité suffisante pour amener le virage de la phénolphtaléine. On libérait l'acide succinique en ajoutant une quantité d'acide sulfurique N/10 correspondant exactement à l'acide succinique contenu dans la solution.

Dans les deux cas les résultats n'ont pas été satisfaisants : le dosage argentimétrique montre que nous avons des déficits importants en acide succinique.

c) *Extraction à pH convenable*

Lors de l'étude du coefficient de partage de l'acide succinique en fonction du pH nous avons vu que pour des pH inférieurs à 3, tout cet acide était pratiquement à l'état de liberté et que par conséquent son extraction par l'éther était facile à ce pH.

Les acides sulfurique et nitrique qui sont des acides forts, sont au même pH en majeure partie combinés et seront donc très peu ou non entraînés par l'éther.

Se basant sur cette propriété nous avons pensé qu'il serait possible, en se plaçant à un pH convenable, d'extraire au moyen de l'éther de l'acide succinique suffisamment pur.

Nous nous sommes adressé respectivement à :

des mélanges d'acide succinique et nitrique,
des mélanges d'acide succinique et sulfurique,
et au liquide provenant de l'action oxydante du permanganate de potassium sulfurique sur un vin artificiel.

Nous avons tamponné ces divers liquides aux pH suivants : 2 - 2,5 - 3 - 3,5 - 4 - 4,5. Ces expériences nous ont montré que dans ces conditions il était très difficile d'ex-

traire uniquement l'acide succinique d'une manière quantitative.

En effet, dans certains cas on arrive à arrêter le passage des acides minéraux, mais on a alors des pertes d'acide succinique.

Dans d'autres cas, au contraire, si on arrive à extraire tout l'acide succinique, des fractions non négligeables des autres acides sont entraînées.

De plus pour tamponner à un pH déterminé, les manipulations sont délicates, lorsqu'on s'adresse à un milieu complexe comme celui provenant de l'action du permanganate de potassium sur le vin, par suite des précipités qui apparaissent lorsqu'on élève le pH jusqu'à 3, le précipité obtenu contenant vraisemblablement une quantité appréciable d'acide succinique.

On voit par conséquent combien il est difficile d'arriver à n'entraîner que l'acide succinique sans entraîner les acides minéraux. Nous avons vu qu'on ne pouvait arriver à un résultat complet qu'au prix d'une manipulation très délicate ou fort laborieuse. Aussi avons-nous dû renoncer à terminer notre dosage de l'acide succinique simplement par acidimétrie. Le dosage argentimétrique bien que plus long que le dosage acidimétrique s'avère donc à la fois plus simple et plus sûr et il est évident qu'il est inutile et même illogique, pour le supprimer, d'introduire des manipulations qui sont plus compliquées que celles exigées par ce dosage.

Conclusion.

En opérant dans l'appareil JAULMES et en plongeant cet appareil dans un bain-marie à la température de 60° , la théorie et l'expérience montrent que 9 heures de fonctionnement sont nécessaires et suffisantes pour extraire la totalité de l'acide succinique contenu dans 20 cm^3 de solution aqueuse environ $N/20$.

Étant donné qu'à la fin de l'entraînement les quantités d'acide succinique qui passent sont très faibles, les petites variations de la quantité d'éther qui traverse la solution aqueuse en conséquence soit de température du bain-marie, soit de la durée de l'opération n'ont pas d'influence appréciable.

Dans les conditions où l'acide succinique est entraîné pratiquement en totalité, la plupart des acides contenus dans le vin sont entraînés eux aussi en quantités plus faibles, mais cependant importantes. Les quantités extraites sont d'ailleurs variables avec les conditions de l'entraînement (température du bain-marie, durée de l'opération); aussi n'est-il pas possible d'établir un coefficient de correction et est-il nécessaire de se débarrasser de tous ces acides gênants, qui heureusement sont plus facilement oxydables que l'acide succinique et c'est là le but que nous nous sommes proposé d'atteindre par les expériences relatées dans le chapitre suivant.

Malheureusement les acides minéraux qui sont nécessaires pour obtenir la destruction de la matière organique, sont entraînaibles d'une manière appréciable dès qu'ils sont aux concentrations que l'on est obligé d'atteindre pour obtenir la destruction des acides gênants.

Différents essais pour éviter l'entraînement de ces acides minéraux ne nous ont pas donné de résultats favorables, les techniques que l'on pouvait envisager à la suite de ces expériences étant trop difficiles. De sorte que l'extraction quantitative *exclusive* de l'acide succinique par lavage à l'éther en vue de son dosage acidimétrique apparaît pratiquement impossible.

Par suite nous avons dû nous contenter d'un dosage argentimétrique terminal, dosage que nous avons déjà étudié au chapitre premier.

CHAPITRE 3

RECHERCHE D'UNE MÉTHODE D'OXYDATION DIFFÉRENTIELLE

Nous avons vu qu'il n'était pas possible de songer à doser directement l'acide succinique dans un vin par précipitation au moyen du nitrate d'argent à cause des nombreuses substances qui étaient simultanément précipitées par ce réactif. Au chapitre précédent nous nous sommes rendu compte qu'on ne pouvait pas espérer par lavage à l'éther retirer du vin en vue de son dosage seulement l'acide succinique. Il est donc nécessaire de baser la séparation sur une autre propriété physicochimique de cet acide. Tous nos prédécesseurs ont été amenés à séparer l'acide succinique par un procédé plus spécifique que la seule solubilité dans l'éther. C'est ainsi que KUNZ commence par précipiter l'acide succinique en même temps que les acides tartrique, malique et citrique sous forme de sels de baryum en milieu alcoolique à 75° et ensuite il traite le précipité de succinate, malate, tartrate et citrate de baryum par le permanganate de potassium en milieu sulfurique pour détruire les trois derniers de ces acides. Nous avons vu que cette précipitation des sels de baryum en milieu alcoolique pouvait donner lieu à des pertes en acide succinique par précipitation incomplète, par perte au moment des filtrations et des lavages. De plus cette manipulation préalable est peu pratique et très longue. Aussi avons-nous préféré l'abandonner et nous nous sommes demandé s'il n'était pas possible de traiter directement le vin par un agent oxydant de manière à détruire toutes les substances organiques autres que l'acide succinique. Certains auteurs d'ailleurs ont eu la même idée. C'est ainsi

que MM. SÉMICHON et FLANZY ont proposé une méthode de dosage de l'acide succinique où le vin est traité par une quantité considérable de mélange sulfochromique. Dans cette méthode le vin débarrassé de l'alcool est donc traité par un excès de réactif sulfochromique et après élimination du sel de chrome par l'ammoniaque et du sulfate d'ammoniaque par insolubilisation dans l'alcool, l'acide succinique est pesé sous forme de succinate d'ammoniaque. Cette méthode dont le principe expérimental est séduisant présente du seul point de vue pratique, des difficultés très importantes dans l'élimination de ce sel de chrome et du sulfate d'ammoniaque qui nécessite des filtrations et lavages prolongés, comme nous l'avons observé lorsque nous avons essayé expérimentalement cette méthode.

Nous avons donc été amené à rechercher un oxydant capable de brûler toutes les substances organiques contenues dans le vin à l'exception de l'acide succinique qui doit être complètement épargné, basant ainsi la séparation de cet acide sur sa remarquable résistance à l'oxydation, la séparation à l'éther étant utilisée ultérieurement pour séparer l'acide succinique des agents constituant le mélange oxydant.

Parmi le grand nombre de substances oxydantes dont l'emploi pouvait être envisagé, nous avons choisi celles qui nous paraissaient les plus aptes à remplir les difficiles conditions qui sont nécessaires pour effectuer la différenciation quantitative de l'acide succinique.

C'est ainsi que nous avons étudié :

l'acide nitrique,

le permanganaté de potassium en milieu sulfurique,

l'eau oxygénée.

A. ACIDE NITRIQUE

La remarquable résistance de l'acide succinique aux agents d'oxydation est une propriété que l'on trouve le plus couramment répandue dans les Traités de Chimie organique.

On signale en particulier que l'acide nitrique bouillant ne l'attaquerait pas. Cependant citons à ce sujet les travaux d'ERLENMEYER (1) qui semblent prouver que l'acide nitrique étendu et bouillant oxyderait complètement cet acide en gaz carbonique et eau.

Ici encore, on peut donc relever des opinions contradictoires dues sans doute à des variations dans les conditions d'action.

Aussi nous a-t-il paru intéressant d'étudier l'action de l'acide nitrique. Nous avons recherché si on pouvait trouver des conditions pour lesquelles l'acide succinique n'étant pas touché, les autres substances organiques du vin seraient par contre détruites; ces conditions étant toutefois assez larges de manière à pouvoir donner lieu d'une manière pratique au dosage de l'acide succinique.

Méthode de dosage.

Après avoir soumis l'acide succinique à l'action de l'acide nitrique dans les conditions opératoires (température, durée) que l'on désire étudier, le problème qui se pose ensuite est celui du dosage de cet acide succinique en présence d'un grand excès de réactif oxydant.

On ne peut pas songer à doser directement par argentimétrie cet acide en ajoutant au liquide préalablement neutralisé du nitrate d'argent. En effet, le milieu contient alors à côté du succinate de sodium, une quantité considérable de nitrate de sodium et nous avons vu au chapitre premier que dans ces conditions la précipitation du succinate d'argent est très incomplète et ne peut donner lieu à aucun dosage précis.

Il est donc nécessaire, là aussi, d'extraire au préalable l'acide succinique.

(1) ERLÉNMEYER, SIEGEL, ET BELLÉ. — *Bull. Soc. Chim.*, 1874, 22, p. 461.

Mais on ne peut traiter directement le mélange d'acides succinique et nitrique par l'éther car nous avons vu précédemment que dans ces conditions des quantités appréciables d'acide nitrique sont entraînées par ce solvant et l'on serait donc ramené au cas précédent.

Aussi pour cet essai, avons-nous employé un des procédés que nous avons déjà utilisés et qui consistait à neutraliser exactement le mélange d'acide succinique et nitrique par la soude concentrée, puis à libérer l'acide succinique par la quantité strictement limitée d'acide sulfurique puis à soumettre ce mélange à l'extraction à l'éther.

Nous avons vu que le nitrate de sodium provenant de cette neutralisation retardait d'une façon très appréciable l'entraînement de l'acide succinique et que pratiquement, après 10 heures de lavage, on n'entraînait que 90 p. 100 de l'acide succinique initial. A défaut de procédé plus précis, nous nous sommes contenté de cette méthode en nous souvenant que ce déficit de 10 p. 100 est dû, non pas à une disparition de l'acide succinique mais à un défaut de l'entraînement.

Action de l'acide nitrique sur l'acide succinique.

Nous avons fait agir à la température de l'ébullition (sous reflux, dans un appareil en verre à rodage émeri) l'acide nitrique sur des quantités connues d'acide succinique, en faisant varier la durée de l'opération et la concentration des solutions. On dose ensuite l'acide succinique restant par la technique que nous avons précédemment décrite.

Dans une première série d'expériences (A) nous avons utilisé 4 cm³ d'acide nitrique à 53 % pour 20 cm³ de solution N/20 d'acide succinique et dans une autre (B) 5 cm³ d'acide nitrique pour 10 cm³ d'acide succinique. Les temps d'ébullition que nous avons étudiés étaient 10 minutes — 30 minutes — 1 heure — 2 heures.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

TABLEAU N° 22

Action de l'acide nitrique sur l'acide succinique.

Temps d'ébullition		10'	30'	1 h.	2 h.
Pourcentages d'acide succinique retrouvé	A	88	94	95	89
	B	91	88	85	86

Avec la technique de dosage que nous avons utilisée, les expériences témoins nous permettaient de retrouver de 85 à 95 % de l'acide initial.

Nous voyons donc à la lecture du tableau précédent que les chiffres obtenus sont tous compris dans ces limites. Par conséquent, il semble bien que, dans les conditions que nous avons étudiées, l'acide succinique résiste à l'action de l'acide nitrique. D'autre part, ainsi que nous l'avons vérifié, l'acide tartrique est détruit lorsqu'on le traite à l'ébullition pendant 2 heures par l'acide nitrique, les concentrations étant celles de l'expérience B précédente. Cet oxydant serait donc susceptible d'être utilisé comme agent différenciateur.

Cependant nous ne le retiendrons pas, car il présente le grand inconvénient d'être relativement assez soluble dans l'éther si bien qu'il gêne ensuite le dosage de l'acide succinique. Les manipulations que l'on doit faire subir au mélange d'acide succinique et d'acide nitrique, pour éviter l'entraînement de ce dernier par l'éther sont assez délicates. Elles conduisent, ainsi que nous l'avons vu, à des pertes en acide succinique; de plus les mesures n'ont pas une sécurité suffisante, puisque les chiffres obtenus sont assez variables.

**B. PERMANGANATE DE POTASSIUM
EN MILIEU SULFURIQUE****Antériorités.**

Nous avons déjà signalé à plusieurs reprises les diverses méthodes de dosage de l'acide succinique qui utilisent la propriété oxydante du permanganate de potassium en milieu sulfurique, les auteurs mettant à profit le fait que cet oxydant détruit les acides fixes du vin sans toutefois toucher l'acide succinique.

On paraît être aujourd'hui à peu près d'accord sur la résistance remarquable de l'acide succinique à l'oxygène libéré par le permanganate de potassium. Mais cependant, à un examen superficiel, on peut relever ici et là quelques contradictions apparentes et si nous nous tournons vers les travaux un peu plus anciens, les divergences sont encore plus grandes.

C'est ainsi que BERTHELOT (1) dit qu'aucun acide organique et même aucun principe organique ne résiste d'une manière définitive au permanganate de potassium, ni en solution acide, ni en solution alcaline; mais il observe que la durée des réactions varie beaucoup suivant le corps mis en expérience. C'est ainsi que l'acide succinique, selon lui, « bouilli avec une solution neutre de permanganate de potassium, la réduit lentement ». Toujours d'après ce savant, la réduction s'opère également à 100°, en présence d'acide sulfurique et en opérant en présence d'une grande quantité de potasse, il y a formation, au bout de deux heures, d'une quantité assez notable d'acide oxalique.

Un peu plus tard PERDRIX (2) étudiant l'action du permanganate de potassium en milieu sulfurique et à l'ébullition, opère de la manière suivante :

(1) BERTHELOT. — *Bull. Soc. Chim.*, 1867, 8, p. 390.

(2) PERDRIX. — *Bull. Soc. Chim.*, 1897, 17, p. 100.

Un ballon contenant un poids connu de la substance à oxyder est relié par l'intermédiaire d'un appareil à reflux à des tubes à ponce sulfurique et à des tubes à potasse qui permettent de recueillir le gaz carbonique produit. La liqueur de permanganate est introduite dans le ballon par un entonnoir à robinet jusqu'au moment où la coloration persiste nettement pendant quelques minutes à l'ébullition.

Dans les résultats fournis par cet auteur, nous relevons le suivant : « l'acide succinique n'est pas attaqué en liqueur acide par le permanganate de potassium ». Perdrix fournit une explication de ce phénomène. Cette stabilité explique bien celle que PÉAN DE SAINT GILLES a constatée pour l'asparagine et qu'il a également vérifiée. Il a reconnu en effet « que les acides amidés sont stables quand ceux dont ils dérivent le sont : que le glycocole, par exemple, n'est pas plus attaqué que l'acide acétique. Il en est de même de l'urée. On comprend donc par analogie, que l'asparagine partage cette propriété avec l'acide succinique. Au contraire des acides voisins de l'acide succinique tels que les acides fumarique et maléique sont facilement oxydés. »

Nous avons cité ces deux travaux, déjà anciens, car ils sont en apparence contradictoires. Mais si on y porte davantage attention, on s'aperçoit qu'il n'en est rien. En effet, BERTHELOT a constaté, en somme, que l'oxydation de l'acide succinique était très lente. Il n'est pas étonnant dans ces conditions que PERDRIX, qui fait agir le permanganate de potassium pendant un temps très court, ne constate aucune oxydation.

Nous avons entrepris de vérifier si pendant la durée d'action du permanganate de potassium nécessaire pour oxyder les substances gênantes du vin, l'acide succinique n'était pas touché et s'il y avait une marge assez grande pour pouvoir opérer sans prendre trop de précautions.

Personne jusqu'à présent, à notre connaissance, n'a utilisé le permanganate de potassium directement sur le vin pour le dosage de l'acide succinique. Les auteurs isolent au préa-

lable cet acide sous forme de sel de baryum et comme dans ces conditions, d'autres acides organiques sont précipités, ils font agir le permanganate de potassium sur le mélange des sels de baryum ainsi obtenu.

Il nous a semblé que la méthode serait très notablement simplifiée si on pouvait opérer directement sur le vin sans aucune défécation ni précipitation préalable.

Essais qualitatifs de destruction sur un vin.

Nous avons fait tout d'abord une série d'expériences de manière à déterminer la quantité d'acide sulfurique qui était nécessaire pour avoir une bonne destruction du vin par le permanganate de potassium.

Il importe en effet d'opérer avec le minimum de cet acide, car nous avons vu précédemment (page 90) que des traces non négligeables d'acide sulfurique sont entraînées par l'éther dès que la concentration atteint une certaine valeur. Or cette acidité, même après neutralisation, si elle est trop importante, peut gêner le dosage argentimétrique de l'ion succinique. D'autre part, comme on le verra plus loin, nous avons essayé de pratiquer un dosage purement acidimétrique de l'acide succinique (voir les essais pour arrêter les acides étrangers, page 91). Il est donc nécessaire pour ces deux raisons d'éviter autant que possible d'opérer en milieu trop fortement sulfurique.

Cependant il faut que l'acidité soit suffisante car la puissance d'oxydation du permanganate de potassium varie comme l'acidité.

Pour déterminer la concentration optimum, nous avons utilisé comme test la décoloration d'un vin rouge de coupe : tant que nous n'arrivons pas à obtenir par le permanganate de potassium sulfurique un liquide incolore, c'est que l'acidité est insuffisante.

La technique était la suivante :

50 cm³ de vin sont concentrés au demi pour chasser l'alcool, on refroidit et on ajoute la quantité d'acide sulfurique à étudier. On porte à l'ébullition et on verse petit à petit une solution saturée de permanganate de potassium jusqu'à excès. On réduit cet excès au moyen d'une solution de sel de MOHR et on examine la couleur du liquide.

Avec 1 cm³ d'acide sulfurique : la destruction est lente (45 minutes) et l'on obtient finalement un liquide jaune brun mal détruit.

Avec 2 cm³ la destruction est plus rapide (30 minutes) mais cependant le liquide est toujours coloré en jaune sale.

Avec 3 cm³ la destruction se fait bien (20 minutes) et l'on obtient finalement une liqueur limpide, à peine teintée de jaune.

De ces expériences qualitatives, il ressort donc que l'acidité minimum pour l'obtention d'une bonne destruction est de 3 cm³ d'acide sulfurique pour 50 cm³ de vin.

C'est la quantité d'acide sulfurique que nous emploierons désormais.

Résistance de l'acide succinique au permanganate de potassium sulfurique.

TECHNIQUE ADOPTÉE POUR LA MESURE

Pour les mêmes raisons que celles invoquées lors de l'étude de l'action de l'acide nitrique, il est impossible de doser directement par argentimétrie l'acide succinique après l'avoir soumis au permanganate de potassium sulfurique. En effet, dans la liqueur se trouvent alors, à côté de cet acide, du sulfate de manganèse, du sulfate de potassium et de l'acide sulfurique qui empêcheraient la précipitation totale du succinate d'argent.

Aussi est-il nécessaire d'extraire au préalable l'acide succinique par l'éther. Mais ici, comme l'acide sulfurique est en

grande partie sous forme de sels de potassium ou de manganèse et que d'autre part cet acide est beaucoup moins entraînable par l'éther que l'acide nitrique, il n'est pas nécessaire d'opérer comme nous l'avions fait précédemment pour ce dernier acide, c'est-à-dire neutralisation puis libération de l'acide succinique par une petite quantité d'acide sulfurique N/10 avant de procéder à l'extraction étherée. Cette fois les quantités d'acide sulfurique entraînées sont trop faibles pour gêner d'une manière appréciable la précipitation du succinate d'argent.

La technique complète sera donc la suivante :

Un volume déterminé de solution d'acide succinique (25 cm³) est traité par 3 cm³ d'acide sulfurique et la quantité suffisante de permanganate de potassium pour avoir un excès, ce réactif étant ajouté en solution saturée dans le liquide bouillant. On concentre par chauffage à 5 ou 10 cm³ ce qui représente une durée d'attaque de 15 à 20 minutes. On réduit ensuite l'excès de permanganate de potassium au moyen d'une solution de sel de MOHR et on extrait à l'éther pendant 9 heures dans l'appareil JAULMES (le volume mis à extraire étant de 20 cm³). L'éther est ensuite évaporé dans le ballon même; on reprend par quelques centimètres cubes d'eau distillée, neutralise par la soude N/10 en présence de phénolphthaléine. On verse ce liquide neutralisé dans un ballon jaugé de 100 cm³, en rinçant à plusieurs reprises le ballon avec de l'eau distillée. On revient ensuite en milieu très légèrement acide par addition d'une goutte d'acide acétique N/10, on ajoute 25 cm³ de nitrate d'argent N/20 et on dose l'argent en excès comme il a été indiqué précédemment (filtration et sur 50 cm³ de filtrat méthode de CHARPENTIER-VOHLARD).

RÉSULTATS

De nombreuses expériences effectuées sur des quantités variables d'acide succinique, nous ont toujours permis de retrouver les 97 à 98 % de l'acide initial.

On peut donc dire, aux erreurs d'expériences près, que dans ces conditions le permanganate de potassium sulfurique ne détruit pratiquement pas l'acide succinique et que par le procédé utilisé on peut le doser en totalité.

Remarque.

Il n'était pas possible de doser seulement par acidimétrie l'acide succinique provenant de l'extraction étherée car nous avons toujours constaté la présence dans ce liquide de traces d'acide sulfurique s'élevant à environ 2 cm³ de solution N/10.

Action du permanganate de potassium sur les autres acides fixes du vin.

Nous avons étudié si dans les conditions où l'acide succinique n'était pas touché, les autres acides organiques du vin étaient par contre détruits.

Pour cela nous avons opéré sur un mélange correspondant à la teneur moyenne du vin en ces acides.

Ce liquide renfermait par litre :

100 cm ³	d'alcool à 95°
3 g	acide tartrique
3 g	» malique
2 g	» lactique
0 g 10	» citrique
0 g 30	» acétique

INFLUENCE DES ACIDES VOLATILS

L'application directe de la méthode précédemment décrite pour l'acide succinique au cas des autres acides fixes du vin, est impossible car au cours de l'oxydation de ces acides par le permanganate de potassium il se forme des quantités importantes d'acides volatils, en particulier de l'acide acétique. L'acide acétique résistant aussi bien que l'acide succinique au permanganate de potassium et étant plus facilement entraînable par l'éther que le succinique, il est indispensable de chasser ces acides volatils avant de faire le lavage à l'éther.

TECHNIQUE SUIVIE

La technique que nous avons suivie a donc été modifiée en tenant compte de ces remarques. Nous opérons ici sur 50 cm³ du mélange d'acide (ce volume a été choisi car il correspond à celui que nous désirions utiliser pour le dosage de l'acide succinique dans les vins) que l'on concentre au 1/2 pour chasser l'alcool. On attaque ensuite par le permanganate de potassium sulfurique comme il a été précédemment indiqué. Après avoir réduit l'excès de ce réactif par une solution de sel de MOHR, on soumet le liquide à un courant de vapeur d'eau (appareil JAULMES) de manière à chasser les acides volatils. On concentre ensuite le résidu de cet entraînement à un volume convenable de manière à ce que, additionné des eaux de lavage du ballon, on ait dans le barboteur un volume de 20 cm³ que l'on lave à l'éther pendant 9 heures.

RÉSULTATS

1^o Un dosage acidimétrique du liquide provenant de l'extraction a nécessité 1 cm³ 65 de soude N/10. On peut déjà se rendre compte par ce résultat que les acides fixes du vin ont été détruits par ce procédé car le peu d'acidité qui reste correspond à celle que l'on trouve même dans le cas où on opère sur un liquide ne contenant aucun acide organique et provient des traces d'acide sulfurique entraînées.

De manière à opérer une vérification plus précise, nous avons fait sur ce liquide les réactions caractéristiques des tartrates, citrates, malates et lactates, réactions qui toutes ont été négatives.

Par conséquent le permanganate de potassium sulfurique, dans les conditions indiquées, détruit ces acides d'une façon totale.

2^o Soumettant le mélange d'acides auquel nous avons ajouté des quantités connues d'acide succinique, au même traitement, nous avons voulu vérifier s'il était possible de retrouver intégralement cet acide.

Les résultats ont été très satisfaisants puisque de nombreux essais nous ont permis de retrouver les 97 à 98 % de l'acide introduit initialement.

Influence du mode de destruction.

Ayant ainsi vérifié que l'acide succinique résistait à l'action du permanganate de potassium dans les conditions où tous les autres acides fixes organiques étaient détruits, nous avons étudié les conditions optima pour obtenir les meilleurs résultats pratiques.

1^o EXCÈS DE PERMANGANATE DE POTASSIUM

Il faut ajouter un excès suffisant de permanganate de potassium pour obtenir une bonne destruction.

C'est ainsi que si l'on n'ajoute qu'un léger excès de ce réactif, à la goutte près, la destruction n'est pas complète ainsi que le prouve l'acidité élevée du liquide provenant de l'extraction éthérée et dans ces conditions on ne peut pas doser intégralement l'acide succinique introduit car vraisemblablement les autres acides entraînés par l'éther troublent la précipitation du succinate d'argent. Un essai suivant cette technique ne nous a permis de retrouver que les 92 % de l'acide initial.

Il vaut mieux ajouter un excès plus important du réactif et poursuivre l'ébullition pendant plus longtemps. Dans ces conditions on extrait les 98 % de l'acide succinique.

2^o MODE D'INTRODUCTION DU PERMANGANATE DE POTASSIUM

Nous nous sommes demandé si la méthode adoptée pour ajouter la solution de permanganate de potassium avait une influence appréciable, si, par exemple, il valait mieux l'introduire par petites fractions ou en une seule fois.

Ces essais ont été effectués à la fois sur un vin naturel et sur un liquide que nous avons appelé « vin artificiel », car nous l'avons obtenu à partir des produits chimiques purs.

La composition de ce liquide était la suivante :

alcool éthylique absolu	100	cm ³
glucose	10	g
acide tartrique	3	g
» malique	3	g
» citrique	0,5	g
» lactique	2	g
» acétique	0,6	g
» sulfurique	1	g
» phosphorique	0,5	g
potasse	1,5	g
soude	0,2	g
acide chlorhydrique	0,5	g
magnésie	0,5	g
carbonate de calcium	0,25	g
aluminium	0,005	g
cuivre	0,001	g
ammoniaque	0,1	g
gomme arabique	1	g
glycérine	10	g
tannin	3	g
bisulfite de sodium	0,2	g
eau distillée q. s.	1000	cm ³

Ce vin était, au besoin, additionné de quantités connues d'acide succinique.

a) *Vin artificiel sans acide succinique.*

La technique est la même que celle précédemment indiquée; seule diffère la façon dont les additions de permanganate de potassium sont faites.

Nous avons utilisé pour cette étude une solution de permanganate diluée (à 6 g 5 par litre) de manière à avoir des résultats plus nets car dans ces conditions le temps d'attaque varie énormément suivant que l'on ajoute l'oxydant par petites fractions ou en une seule fois.

Dans une première expérience nous avons introduit en une seule fois le volume de permanganate de potassium nécessaire pour effectuer la destruction (volume qui avait été préalablement déterminé par des essais sur la même quantité

de vin) et dans une deuxième expérience nous avons versé le réactif 10 cm³ par 10 cm³.

Les résultats n'ont pas été des plus nets : la destruction des acides organiques paraît être aussi bonne dans un cas que dans l'autre.

b) *Vin artificiel avec acide succinique.*

50 cm³ de vin artificiel contenant une quantité connue d'acide succinique ont été soumis aux mêmes expériences que ci-dessus.

Lorsque le permanganate de potassium a été ajouté en une seule fois on a retrouvé les 97 % de l'acide succinique initial (durée de l'attaque : 20 minutes) tandis que lorsque l'addition était faite fraction par fraction (durée 1 heure), on n'en a retrouvé que les 80 %.

Il semble donc que dans le deuxième cas l'opération étant beaucoup plus longue on ait des pertes d'acide succinique par volatilisation ou oxydation.

c) *Vin naturel.*

Les mêmes expériences ayant été effectuées sur un vin rouge de coupage, ont conduit aux mêmes résultats. La perte a été, toutes les fois où l'addition de permanganate de potassium se faisait petit à petit, de l'ordre de 15 à 20 % par rapport au résultat obtenu en ajoutant le réactif en une seule fois.

3° CONCENTRATION DE LA SOLUTION DE
PERMANGANATE DE POTASSIUM

Tous nos premiers essais, dans lesquels on retrouvait les 97 à 98 % de l'acide succinique initial avaient été effectués avec une solution saturée de permanganate de potassium (à 65 g par litre). Les expériences précédentes pour lesquelles la concentration de ce réactif était 10 fois plus faible, nous ont

montré qu'on avait intérêt à diminuer le temps de destruction en ajoutant le plus rapidement possible le permanganate de potassium.

Afin de diminuer autant que possible les risques de perte, il y a donc avantage à opérer avec des solutions concentrées.

Nous avons pensé qu'il y aurait peut-être intérêt à utiliser du permanganate de potassium solide qui, évitant les dilutions, diminuerait d'autant la durée de l'opération en évitant toute évaporation ultérieure.

Nous avons employé dans ce but du permanganate de potassium finement pulvérisé.

Les résultats obtenus n'ont pas été très satisfaisants. En effet, ainsi employé, il est difficile de modeler en quelque sorte l'action de cet oxydant. La moindre addition trop importante de ce réactif entraîne un trop grand excès qu'il est ensuite difficile d'éliminer par un sel ferreux. Aussi notre préférence est-elle allée à des solutions saturées de permanganate de potassium qui sont plus faciles à manier tout en donnant de bons résultats.

Nous retiendrons de cette étude qu'en employant le permanganate de potassium en milieu sulfurique, il est possible de déterminer les conditions où tous les acides du vin autres que l'acide succinique sont brûlés. Il faut employer 3 cm³ d'acide sulfurique au moins pour 50 cm³ de vin concentré au demi; ajouter une solution saturée de permanganate de potassium en une seule fois*, faire bouillir jusqu'à décoloration complète et ajouter encore à plusieurs reprises quelques centimètres cubes de permanganate jusqu'à excès persistant.

Dans ces conditions l'expérience montre que l'on retrouve la quasi totalité de l'acide succinique.

* Cette quantité sera précisée un peu plus loin.

C. EAU OXYGÉNÉE

L'eau oxygénée est un oxydant très puissant qui est d'ailleurs bien souvent utilisé à l'heure actuelle. Citons par exemple un procédé de destruction de la matière organique indiqué par le Dr MAGNIN (1) qui emploie de l'eau oxygénée à 100 volumes en présence d'hydrate plombique. TRUFFERT (2) préconise également une méthode de dosage de l'arsenic dans le vin basée sur la minéralisation de ce produit par cet oxydant.

De nombreux travaux ont été publiés sur l'oxydation des acides organiques par l'eau oxygénée. Parmi eux relevons ceux de J. H. WALTON et D. P. GRAHAM (3) qui se sont plus particulièrement attachés à l'action des catalyseurs à base de sels ferriques et cuivriques; le temps pendant lequel on doit poursuivre l'oxydation est très variable suivant le composé étudié et nous y notons en particulier que pour l'acide succinique cette action est très lente.

MEIGEN et SCHNERB (4) utilisent également l'eau oxygénée en présence de sels de fer pour détruire l'acide tartrique: d'après eux, à l'ébullition, la décomposition est terminée en 20 minutes.

Nous avons alors pensé qu'il était peut-être possible de trouver des conditions de concentration, de température, de catalyseur pour lesquelles l'acide succinique ne serait pratiquement pas oxydé alors que les autres acides organiques du vin seraient détruits.

En effet, à première vue, le perhydrol est un agent d'oxydation intéressant puisqu'il n'introduit aucune substance étrangère fixe dans le produit à oxyder et ceci est un avan-

(1) MAGNIN. — *Journ. Pharm. et Chim.*, 1925, p. 333.

(2) TRUFFERT. — *Ann. Fals. Fraudes*, 1938, p. 73.

(3) WALTON et GRAHAM. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1928, **50**, p. 1641.

(4) MEIGEN et SCHNERB. — *Zeit. angew. Chem.*, 1924, **37**, p. 208.

tage très grand qui peut faire préférer ce réactif au permanganate de potassium qui laisse des sels de manganèse et de potassium dans la solution.

C'est cette étude que nous décrivons maintenant.

Essais qualitatifs de destruction d'un vin par l'eau oxygénée.

Il nous a paru préférable, avant de pratiquer un peu au hasard des essais quantitatifs fort longs de trouver quelles étaient les conditions minima à remplir pour obtenir la décoloration d'un vin rouge de coupage. En effet la décoloration d'un vin est le test le plus facile permettant de savoir si les conditions minima sont remplies car elle montre que les matières extractives sont détruites. Ensuite nous pouvons vérifier si dans ces conditions l'acide succinique résiste et dans l'affirmative voir si les autres acides organiques sont détruits.

On a utilisé pour cette étude un vin rouge de coupage ayant 22 g 4 d'extraits par litre. On le concentre au $1/4$ pour chasser l'alcool et on travaille sur $1/2$ cm³ de ce vin concentré.

1° EAU OXYGÉNÉE PURE. — ESSAIS DE DIFFÉRENTS ACIDES ET BASES

A $1/2$ cm³ de ce vin concentré on ajoute 10 gouttes d'eau oxygénée à 100 volumes et la quantité indiquée d'acide ou de base. On porte à l'ébullition et on examine le lendemain.

témoin sans acide	liquide orangé, trouble
1 cm ³ SO ₄ H ₂ pur	liquide absolument incolore
1 cm ³ SO ₄ H ₂ au $1/5$	destruction très incomplète, liquide jaune, précipité orangé
10 gouttes NO ₃ H	liquide presque incolore, à peine teinté de jaune
10 » ClH	liquide jaune pâle, précipité jaune
10 » NH ₄ OH	» jaune foncé, limpide
10 » HONa à 40 %	» jaune clair, limpide

2° ESSAIS DE DIFFÉRENTS CATALYSEURS EN MILIEU ALCALIN

A $1/2$ cm³ de vin concentré on ajoute 10 gouttes d'eau oxygénée à 100 volumes, 5 gouttes de soude à 40 % et 10 gouttes d'une solution à 1 % de catalyseur. On porte à l'ébullition et laisse refroidir.

témoin sans catalyseur	liquide légèrement trouble, jaune
sulfate de manganèse	» brun foncé
nitrate de cobalt	» brun foncé
chlorure ferrique	» orangé
sulfate ferreux.....	» orangé
sulfate de cuivre	» vert foncé
sulfate de vanadium	» jaune clair
métavanadate de sodium ..	comme le témoin
sulfate de cérium	liquide jaune, assez trouble
nitrate d'argent	dégagement d'oxygène immédiat et excessivement abondant, précipitation d'argent métallique, destruction très incomplète
bichromate de potassium ..	liquide jaune

La destruction en milieu alcalin sans catalyseur est assez bonne puisqu'on obtient avec 10 gouttes de soude à 40 % un liquide jaune clair limpide.

En présence de sulfate de vanadium même résultat apparent.

Les autres catalyseurs paraissent défavorables. L'emploi d'un catalyseur en milieu alcalin ne paraît donc pas présenter un bien grand intérêt. Il décompose rapidement l'eau oxygénée sans que l'oxygène libéré agisse sur les matières extractives.

3° ESSAIS DE DIFFÉRENTS CATALYSEURS
EN MILIEU SULFURIQUE

$1/2$ cm³ de vin concentré au $1/4$ est additionné de 1 cm³ d'acide sulfurique au $1/5$, de 10 gouttes d'eau oxy-

génée et de 10 gouttes de solution de catalyseur à 1 %. On porte à l'ébullition et laisse refroidir.

témoin sans catalyseur	liquide orangé très trouble
sulfate de manganèse	idem
sulfate de cobalt	idem
chlorure ferrique	liquide presque incolore, léger dépôt jaune
sulfate de vanadium	liquide vert clair, léger dépôt
métavanadate de sodium ..	» bleuté, léger dépôt brun
sulfate de cérium	comme le témoin
sulfate ferreux	liquide jaune clair, dépôt jaune plus foncé que pour le sel ferrique
sulfate cuivrique	liquide à peine plus clair que le témoin
nitrate d'argent	comme le témoin
bichromate de potassium ..	idem

Donc seuls le chlorure ferrique, le sulfate de vanadium et le métavanadate de sodium ont une action incontestable et très appréciable. Toutefois la présence d'un dépôt jaune brun de nature inconnue, rend le procédé suspect; il nous a paru pourtant intéressant d'étudier avec plus de soins ce procédé.

4^o ÉTUDE DE LA DESTRUCTION EN PRÉSENCE DE CHLORURE FERRIQUE DU CODEX DILUÉ AU 1/100

a) *Influence de la quantité de sel de fer.*

1/2 cm³ de vin concentré est traité par 1 cm³ d'acide sulfurique et 10 gouttes d'eau oxygénée. On ajoute la quantité indiquée de sel de fer. On porte à l'ébullition et laisse refroidir.

témoin sans sel ferrique ...	liquide orangé, très trouble
5 gouttes sel ferrique ...	» assez trouble, beaucoup plus clair
10 » » » ...	liquide bien décoloré, léger dépôt
40 » » » ...	pas de progrès sensible sur le précédent

b) *Influence de la quantité d'eau oxygénée.*

Même technique que plus haut mais avec 10 gouttes de chlorure ferrique à 1 % et 30 gouttes d'eau oxygénée à 100 volumes : liquide presque totalement décoloré.

c) *Influence de la concentration en acide sulfurique.*

A $1/2$ cm³ de vin préalablement concentré on ajoute 20 gouttes de chlorure ferrique à 1 % et 20 gouttes d'eau oxygénée plus la quantité indiquée d'acide sulfurique. On porte à l'ébullition et laisse refroidir.

Tube 1	5 gouttes SO ₄ H ₂ au 1/5 + q. s. eau pour 10 cm ³
Tube 2	20 gouttes SO ₄ H ₂ au 1/5 + q. s. eau pour 10 cm ³
Tube 3	40 gouttes SO ₄ H ₂ au 1/5 + q. s. eau pour 10 cm ³
Tube 4	20 gouttes SO ₄ H ₂ pur (sans diluer)

Décoloration optimum pour le tube N° 3 : teinte jaune à peine visible. D'ailleurs en général tous les liquides sont bien décolorés : jaune très pâle, sans précipité.

d) *Conclusion.*

Il semble donc que pour obtenir la décoloration optimum en milieu sulfurique et en présence de sel ferrique comme catalyseur, les meilleures proportions soient :

acide sulfurique au 1/5 ..	20 gouttes	} pour $1/2$ cm ³ de vin concentré au 1/4
chlorure ferrique au 1/100	10 "	
eau oxygénée à 100 v.	30 "	

Il n'est d'ailleurs pas impossible que l'on puisse réduire sans inconvénient la quantité d'acide sulfurique d'une façon appréciable. Pour détruire 50 cm³ de vin normal (non concentré) les doses seraient donc :

acide sulfurique pur	5 cm ³
chlorure ferrique à 1 %	12,5 cm ³
eau oxygénée à 100 volumes	37 cm ³

La quantité de chlorure ferrique correspond à 0 g 050 environ de $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2, 9\text{OH}_2$.

Essais qualitatifs sur 50 cm³ de vin.

De ces essais préliminaires nous ne retiendrons que — la destruction en milieu sodique (sans catalyseur) qui est intéressante car elle évite l'introduction d'acides étrangers dans le vin, addition toujours gênante car des traces de ces acides sont entraînées par l'éther (même dans le cas de l'acide sulfurique) — la destruction en milieu sulfurique en présence de sel ferrique.

Nous allons maintenant opérer sur 50 cm³ de vin, c'est-à-dire la quantité qui est nécessaire pour avoir un bon dosage de l'acide succinique et nous allons étudier l'influence du chauffage, de la quantité d'eau oxygénée, etc.

A. — EN MILIEU SODIQUE.

La quantité de soude introduite sera celle qui est déduite de l'essai préliminaire en milieu sodique, soit 12 cm³ 5 d'une solution à 40 %.

D'autre part deux cas seront envisagés :

Dans le premier nous emploierons le volume d'eau oxygénée calculé également à partir de l'essai préliminaire soit 12 cm³ 5. Dans le deuxième nous doublerons cette dose.

Pour opérer la destruction nous porterons le liquide à l'ébullition et l'abandonnerons ensuite au repos pendant 24 heures. Au bout de ce temps on examine la coloration du liquide.

On détruit alors l'excès d'eau oxygénée par addition de quelques gouttes de solution de nitrate d'argent. Afin de

voir si cette eau oxygénée est complètement décomposée, nous repasserons en milieu acide et ajouterons du permanganate de potassium.

Remarquons d'ailleurs que, pour le cas où cette méthode serait applicable au dosage de l'acide succinique dans les vins, il serait toujours indispensable de passer en milieu acide car le succinate de sodium n'est pas entraînable par l'éther. Il serait de même nécessaire de détruire totalement l'eau oxygénée en excès par le nitrate d'argent et le permanganate de potassium.

La technique complète est finalement la suivante :

50 cm³ de vin rouge sont concentrés au 1/2 pour chasser l'alcool. On refroidit; ajoute 12 cm³ 5 de solution de soude à 40 % et la quantité voulue d'eau oxygénée (12 cm³ 5 dans un cas, 25 dans l'autre). On porte à l'ébullition et abandonne 24 heures.

Après avoir noté la coloration du liquide de manière à voir l'effet de la destruction, on ajoute quelques centimètres cubes de solution de nitrate d'argent à 1 % et on tiédit. Lorsque le dégagement d'oxygène est terminé on repasse en milieu acide au moyen de l'acide sulfurique; on porte à l'ébullition et ajoute goutte à goutte une solution saturée de permanganate de potassium jusqu'à excès.

RÉSULTATS

	N° 1 12 cm ³ O ₂ H ₂	N° 2 25 cm ³ O ₂ H ₂
aspect du liquide après action de l'eau oxygénée	limpide jaune pâle	limpide jaune plus clair
volume en cm ³ de MnO ₄ K né- cessaire pour terminer l'opé- ration	15	95

Nous voyons donc que dans l'expérience N° 2 où il y avait beaucoup d'eau oxygénée la destruction paraît meilleure puisque le liquide est plus clair. Mais cependant cette technique ne présente aucun intérêt, car, pour décomposer l'excès d'eau oxygénée ou détruire les substances non oxydées du vin, il faut une quantité de permanganate de potassium

beaucoup plus importante que celle qui est nécessaire pour l'attaque directe du vin par le permanganate de potassium sulfurique sans eau oxygénée.

Quant au N° 1 il serait assez intéressant car la destruction paraît bonne et il ne demande que 15 cm³ de permanganate de potassium pour terminer. Mais la neutralisation de la soude concentrée par de l'acide sulfurique également concentré est assez difficile à réaliser et on introduit ainsi dans la solution une quantité très importante de sulfate de sodium ce qui va à l'encontre du but poursuivi dans l'emploi de l'eau oxygénée. On avait en effet indiqué comme avantage de cet oxydant le fait qu'il n'introduit pas de substances étrangères fixes.

D'autre part la technique n'est pas rapide. La décomposition de l'excès d'eau oxygénée par le nitrate d'argent est en effet longue.

B. — EN MILIEU SULFURIQUE ET EN PRÉSENCE DE SEL FERRIQUE COMME CATALYSEUR

Dans tous les cas nous opérons sur 50 cm³ de vin rouge que l'on concentre au 1/2. Les quantités d'acide sulfurique et de catalyseurs seront toujours les mêmes : celles déduites des essais préliminaires (page 120) soit 3 cm³ d'acide sulfurique pur (au lieu de 5 comme le voudraient les premières expériences, mais nous avons estimé que cette acidité serait suffisante) et 0 g 05 de sulfate ferrique à 9 molécules d'eau.

Mais dans les expériences qui suivent, nous avons fait varier un certain nombre de facteurs. C'est ainsi que pour certains essais nous avons opéré à froid, pour d'autres on amorce l'oxydation par chauffage à l'ébullition. Nous avons aussi fait varier la quantité d'eau oxygénée employée. Dans une première série nous avons utilisé la quantité d'eau oxygénée théoriquement calculée d'après le volume de permanganate de potassium nécessaire pour oxyder complètement le même volume de vin en milieu sulfurique : soit 12 cm³

d'eau oxygénée à 100 volumes. Pour une autre série d'expériences la quantité d'eau oxygénée utilisée était celle que nous avons déterminée à partir des essais préliminaires en milieu sulfurique et en présence de sel ferrique soit 37 cm³.

D'autre part la manière de terminer l'opération différait selon que l'on employait peu ou beaucoup d'eau oxygénée. Dans le premier cas on détruisait l'excès de ce réactif par addition de permanganate de potassium à chaud. Dans le deuxième, comme il aurait fallu en ajouter une quantité trop importante, on alcalinisait par la soude et ajoutait du nitrate d'argent de manière à dégager la plus grande partie de l'oxygène restant; on repassait finalement en milieu acide et terminait au moyen du permanganate de potassium.

1^o à froid.

Expérience N^o 3 :

50 cm³ de vin sont concentrés au 1/2. On ajoute 3 cm³ d'acide sulfurique, 0 g 05 de sulfate ferrique et 12 cm³ d'eau oxygénée.

Au bout de 24 heures.... liquide très mal détruit, trouble, orangé.

» » » 8 jours liquide jaune clair.

» » » 15 jours très bien décoloré.

Expérience N^o 4 : Mêmes conditions mais avec 37 cm³ d'eau oxygénée.

Après 24 heures liquide mal détruit, cependant légèrement plus clair que le précédent.

» 8 jours liquide jaune plus clair que le N^o 3

» 15 jours très bien décoloré.

2^o à chaud.

Expérience N^o 5 :

50 cm³ de vin rouge sont concentrés au 1/2. On ajoute 3 cm³ d'acide sulfurique, 0 g 05 de sulfate ferrique et 12 cm³ d'eau oxygénée. On porte à l'ébullition. On abandonne 24 heures au repos; on obtient ainsi un liquide légèrement trouble, un peu orangé.

On porte à l'ébullition et ajoute une solution saturée de permanganate de potassium jusqu'à excès que l'on réduit par addition de sel de MOHR. On obtient finalement une liqueur bien détruite à peine colorée en jaune.

Expérience N° 6 : Mêmes conditions mais avec 37 cm³ d'eau oxygénée.

Après 24 heures : liquide limpide jaune très clair. On alcalinise, ajoute du nitrate d'argent et tiédit. Lorsque le dégagement gazeux est terminé on repasse en milieu acide et verse du permanganate de potassium jusqu'à excès. Mais il en faut une grande quantité.

3° Conclusion.

Au bout de 24 heures au point de vue de la décoloration obtenue, on peut classer ainsi les techniques décrites par ordre décroissant, la meilleure étant la première : N° 6, 2, 1, 5, 4, 3.

Les expériences N° 4 et N° 3 (à froid) sont à rejeter car la destruction demande une durée beaucoup trop importante pour être utilisable.

Nous ne pouvons retenir la technique N° 1 (en milieu alcalin avec peu d'eau oxygénée) qui, bien qu'elle donne une bonne destruction demande des manipulations délicates et a l'inconvénient d'introduire beaucoup de sulfate de sodium dans la solution. Il en sera de même du N° 6 pour les mêmes raisons.

Le meilleur procédé, qualitativement tout au moins, semble être celui de l'expérience N° 5 car il donne de bons résultats sans exiger trop de permanganate de potassium.

Essais quantitatifs.

Nous appuyant sur ces résultats nous allons procéder à des essais quantitatifs sur le vin artificiel que nous avons déjà utilisé lors de l'étude de l'action du permanganate de potassium. Ce vin artificiel était additionné de quantités connues d'acide succinique.

La technique suivie sera conforme à celle de l'expérience N° 5 décrite plus haut, complétée par un dosage argentimétrique.

50 cm³ de vin artificiel sont concentrés au 1/2. On ajoute 3 cm³ d'acide sulfurique, 0 g 05 de sulfate ferrique et le volume indiqué d'eau oxygénée à 100 volumes. On porte à l'ébullition. On abandonne au repos pendant 4 heures. On détruit ensuite l'excès d'eau oxygénée par le permanganate de potassium à chaud (solution à 65 g par litre). L'excès de permanganate est à son tour réduit au moyen du sel de MOHR. On chasse les acides volatils par un courant de vapeur d'eau et soumet le liquide à l'extraction étherée. On dose ensuite l'acide succinique argentimétriquement.

1° Avec 12 cm³ d'eau oxygénée.

L'excès de ce réactif paraît alors être trop important. Il faut en effet 90 cm³ de solution permanganique pour le détruire soit davantage que pour la destruction uniquement permanganique de 50 cm³ de vin.

2° Avec 6 cm³ d'eau oxygénée.

L'excès est encore trop grand. Il semble donc que dans ces conditions l'eau oxygénée n'ait pas le temps de réagir suffisamment sur le vin. Aussi :

3° Avec 6 cm³ d'eau oxygénée mais en maintenant 1 heure au bain-marie bouillant. La destruction paraît meilleure puisqu'il ne faut plus que 38 cm³ de solution de permanganate pour détruire l'excès d'eau oxygénée. *Mais dans ces conditions l'acide succinique est détruit car le dosage argentimétrique ne permet d'en retrouver que des traces.*

4° Nous avons complété cette série d'expériences en appliquant, comme dernière vérification, la technique suivie lors de l'essai N° 1 (milieu sodique avec peu d'eau oxygénée) à l'étude du vin artificiel contenant des quantités déterminées d'acide succinique.

50 cm³ de vin artificiel contenant 50 milligrammes d'acide succinique sont concentrés au demi. Après refroidissement on ajoute 12 cm³ 5 d'une solution de soude à 40 % et 12 cm³ d'eau oxygénée à 100 volumes. On porte à l'ébullition pendant 5 minutes. On abandonne au repos pendant quelques heures. Au bout de ce temps, on

ajoute quelques gouttes de solution de nitrate d'argent de manière à décomposer l'excès d'eau oxygénée. Lorsque le dégagement d'oxygène est terminé, on repasse en milieu acide par addition de la quantité voulue d'acide sulfurique. On porte à l'ébullition et ajoute du permanganate de potassium jusqu'à excès. Cet excès est d'ailleurs rapidement obtenu car il semble que l'acidité soit insuffisante pour permettre au permanganate d'agir. D'ailleurs après l'addition du sulfate ferreux, la liqueur reste brune, signe que la destruction est mal faite. On termine le dosage comme précédemment.

Nous ne retrouvons que des traces d'acide succinique.

Conclusion de l'étude sur l'eau oxygénée.

De toute cette étude sur l'action oxydante de l'eau oxygénée, nous pouvons conclure que dans les conditions où il est nécessaire de se placer pour obtenir la destruction des substances organiques du vin, l'acide succinique est oxydé au moins en partie.

Ceci confirme donc, en somme, les travaux de nombreux auteurs. Nous avons déjà cité ceux de GRAHAM et WALTON qui indiquaient une oxydation de l'acide succinique par l'eau oxygénée en présence de sels ferriques comme catalyseurs. Signalons également, dans le même domaine, les travaux de PONSFORD et SMEDLEY-MACLEAN (1) qui concluent que « les acides succinique, glutarique, adipique et azélaïque sont oxydés à 60° par l'eau oxygénée en présence de sels cuivriques, une partie importante donnant du gaz carbonique et des acides gras les plus bas ».

(1) PONSFORD et SMEDLEY-MACLEAN. — *Biochem. Journ.*, 1934, 28, p. 892.

CHAPITRE 4

EXPOSÉ D'UNE NOUVELLE MÉTHODE DE DOSAGE DE L'ACIDE SUCCINIQUE DANS LES VINS

A. PRINCIPE ET TECHNIQUE

A la lumière de toutes les recherches dont nous venons de relater les résultats, il nous est maintenant possible de décrire une technique qui nous permette de réaliser le dosage de l'acide succinique dans les conditions optima.

PRINCIPE

Le vin concentré au demi pour chasser l'alcool est additionné du minimum d'acide sulfurique et d'un excès de permanganate de potassium en solution saturée et porté à l'ébullition pendant 15 minutes au moins. Ainsi sont détruites les matières extractives et en particulier les acides organiques fixes tandis que l'acide succinique n'est pas altéré. Les acides volatils sont alors entraînés par un courant de vapeur d'eau. Le liquide est ensuite concentré pour permettre son introduction dans un appareil extracteur à l'éther. L'acide succinique ainsi retiré du vin, souillé d'une très faible quantité d'acide sulfurique, est dosé argentimétriquement.

TECHNIQUE

Dans un ballon de 500 cm³ en verre pyrex, on introduit 50 cm³ de vin que l'on concentre au demi par ébullition. Après refroidissement, on ajoute 3 cm³ d'acide sulfurique pur ($d = 1,84$) et 50 cm³ d'une solution saturée de perman-

ganate de potassium (à 65 g par litre). On porte à l'ébullition. Le liquide tout d'abord trouble et fortement coloré en brun noir, s'éclaircit peu à peu : à ce moment là on ajoute 3 cm³ environ de la solution permanganique, tout en maintenant l'ébullition. On renouvelle ces additions autant de fois qu'il est nécessaire. On concentre ainsi jusqu'à 10 à 20 cm³ environ : le liquide doit rester fortement coloré en brun noir, prouvant que l'on a un excès suffisant de permanganate de potassium.

Après refroidissement on réduit cet excès par addition de quelques gouttes d'une solution concentrée de sel de MOHR (sel de MOHR : 125 g; SO₄H₂ : 20 cm³; eau distillée q. s. p. 1000 cm³) : le liquide obtenu doit être limpide et coloré en jaune pâle. Sinon, c'est que la destruction est incomplète. Dans ce cas, on ajoute 30 cm³ d'eau distillée et reprend la destruction par addition ménagée de permanganate de potassium.

On chasse alors les acides volatils en faisant passer un courant de vapeur d'eau dans le ballon même où a eu lieu la destruction.

On concentre ensuite la liqueur à 10 cm³ environ et on l'introduit dans le barboteur de l'appareil JAULMES, en rinçant à plusieurs reprises le ballon avec de l'eau distillée en quantité convenable pour que le volume total ne dépasse pas 20 cm³. On soumet à l'entraînement par l'éther pendant 9 heures. Au bout de ce temps, on sort le barboteur en rinçant à plusieurs reprises ses parois avec de l'éther que l'on fait écouler dans le ballon générateur.

On évapore l'ensemble de cet éther au bain-marie dans ce ballon même. On reprend le résidu par quelques centimètres cubes d'eau distillée et neutralise exactement au moyen d'une solution décimale de soude en présence de phénolphtaléine. On transvase alors dans un ballon jaugé de 100 cm³, passe en milieu légèrement acide au moyen d'une goutte de solution d'acide acétique N/10 et on ajoute 25 cm³ de nitrate d'argent N/10. On complète à 100 cm³ et au bout de 15 mi-

*n*tes on filtre. Sur 50 cm³ de filtrat on dose l'argent en excès au moyen d'une solution de sulfocyanure de potassium N/10 en présence d'acide nitrique et d'alun de fer ammoniacal. Soit *n* cm³ le volume versé.

1 centimètre cube de nitrate d'argent N/10 correspondant à 5 mg 9 d'acide succinique, par litre nous avons 0,118 (25 - *n*) grammes de cet acide.

B. QUELQUES VÉRIFICATIONS ET DOSAGES

Les résultats de nos recherches nous ont conduit à proposer une technique qui nous permet de réaliser dans les meilleures conditions le dosage de l'acide succinique contenu dans un vin. Ce procédé basé sur les travaux théoriques que nous avons entrepris, était déjà justifié par les expériences précédemment décrites.

Il nous restait cependant à vérifier d'une part que le produit que l'on dose ainsi est bien de l'acide succinique et uniquement de cet acide et d'autre part que notre technique nous permet de doser la quasi totalité de ce produit contenu dans un liquide fermenté.

1° Pour vérifier que l'acide extrait par l'éther après destruction sulfo-permanganique était bien de l'acide succinique et de l'acide succinique suffisamment pur, nous avons opéré sur un volume de vin dix fois plus grand que celui utilisé dans la méthode que nous venons de décrire, c'est-à-dire sur 500 cm³, que nous avons traité suivant cette technique avec évidemment les modifications d'appareillage nécessaires.

Les 500 cm³ de vin concentrés au demi sont additionnés de 30 cm³ d'acide sulfurique pur et de permanganate de potassium en solution saturée jusqu'à excès et portés à l'ébullition pendant 1 heure. Après refroidissement, les oxydes de manganèse ont été réduits par addition d'une petite quantité de sulfate ferreux. Le volume est alors amené par concentration dans le même ballon à 250 cm³. On attèle ce

ballon à l'appareil à entraînement à la vapeur d'eau pour chasser les acides volatils en recueillant 2.500 cm³ de distillat, volume théoriquement suffisant pour entraîner la totalité de l'acide acétique et des acides gras supérieurs. Ce liquide introduit dans un grand appareil perforateur pouvant contenir 250 cm³ est soumis au lavage à l'éther pendant six jours consécutifs pour extraire la totalité de l'acide succinique. La solution éthérée des acides extraits est alors évaporée, reprise par quelques centimètres cubes d'eau et introduite dans le petit appareil JAULMES. Ce deuxième lavage à l'éther nous a paru indispensable pour éliminer l'acide sulfurique entraîné nécessairement pendant le très long lavage des 250 cm³.

Nous avons ainsi obtenu par évaporation à froid de l'éther un résidu de 0 g 575 d'acide bien cristallisé, de couleur blanche, légèrement jaunâtre. Ces acides ont été neutralisés en présence de phénolphthaléine par 8 cm³ 1 de soude N. Si notre résidu était de l'acide succinique pur et sec, il aurait fallu 9 cm³ 7 de cette soude; mais cet écart peut s'expliquer soit par la présence d'un acide étranger de poids moléculaire élevé, soit, ce qui est plus probable, par l'humidité de notre résidu que nous n'avons pas voulu dessécher à l'étuve ou dans le vide sulfurique par crainte de perdre des acides volatils.

Le sel de sodium ainsi obtenu a été alors abandonné à l'air et il nous a donné de beaux cristaux soyeux, incolores que nous avons analysés.

a) L'humidité par dessiccation de 4 heures à l'étuve à 100° s'élève à 43 p. 100 alors que le succinate de sodium cristallisé à 6 OH₂ contient 40 p. 100 d'eau. L'écart de 3 p. 100 correspond probablement à une petite quantité d'eau d'interposition.

b) Nous avons fait sur de petites portions les réactions d'identité de l'acide succinique :

— précipité blanc par l'acétate de plomb se dissolvant dans un excès de solution succinique,

— précipité brun par le chlorure ferrique additionné d'une très faible quantité d'ammoniaque,

— le chlorure de baryum introduit dans la solution aqueuse préalablement additionnée d'ammoniaque et d'alcool donne de petites tables rectangulaires, portant souvent des fentes parallèles aux côtés (réaction microchimique);

— un sel de plomb donne à chaud de minces tables orthorhombiques (réaction microchimique).

c) Nous avons dosé argentimétriquement l'acide succinique et nous avons vérifié que le sel d'argent précipité était bien du succinate d'argent. Pour cela 400 milligrammes de sel de sodium, soit 228 mg de sel sec, sont dissous dans 40 cm³ d'eau, additionnés de 5 cm³ de nitrate d'argent N : un précipité blanc abondant apparaît. Après 24 heures nous avons filtré sur filtre taré et nous avons lavé le précipité avec quelques centimètres cubes d'eau à plusieurs reprises. Le filtre a été ensuite pesé après dessiccation. Le poids de sel d'argent était de 475 mg alors que la théorie indique 467 mg. Ce précipité a été ensuite dissous dans de l'acide nitrique au 1/10 et l'on a dosé l'argent par le sulfocyanure de potassium titré. Il nous a fallu 28 cm³ 5 de solution N/10. Exprimé en acide succinique cet argent correspond à 168 mg d'acide succinique alors que la prise d'essai des 400 mg de sel de sodium aurait contenu 166 mg d'acide succinique si c'était bien du succinate de sodium à 43 p. 100 d'eau.

Le liquide duquel nous avons précipité le succinate d'argent et les eaux de lavage de ce sel ont été d'autre part analysés en vue d'y rechercher la présence éventuelle d'un acide organique dont le sel d'argent serait soluble et qui aurait été extrait par l'éther en même temps que l'acide succinique. Ce liquide est additionné de 2 cm³ d'acide chlorhydrique N pour précipiter l'excès de nitrate d'argent. Nous avons filtré et nous avons à nouveau soumis au lavage par l'éther pendant 9 heures, dans le petit appareil perforateur, après concentration à 20 cm³. L'éther n'a laissé qu'un résidu à peine appréciable pesant 1 mg 5 dont la neutralisation

n'a nécessité que 0 cm³ 5 de soude N/20. Le liquide aqueux resté dans l'appareil perforateur n'a laissé à l'évaporation que 6 mg alors que nous étions partis de 400 mg de sel de sodium.

Nous voyons donc que la presque totalité de notre sel de sodium précipite bien par le nitrate d'argent en milieu neutre et qu'il n'y a pas d'autres acides organiques entraînés en quantité appréciable.

La méthode extrait bien l'acide succinique et ne dose que cet acide.

Mais retrouvons-nous bien tout l'acide succinique?

2^o Pour le vérifier il nous fallait disposer d'un vin dont la teneur en acide succinique nous soit exactement connue. On ne pouvait évidemment s'adresser qu'au vin dit « artificiel » que nous avons déjà utilisé dans nos mesures (voir p. 112).

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

acide succinique mis (en mg)	0	57,5	60,2
acide succinique trouvé	0	55,7	59,0

Ces expériences, répétées à de nombreuses reprises, nous permettent de constater que l'on dose ainsi la quasi totalité de l'acide succinique contenu dans ce vin.

3^o Nous avons ensuite dosé l'acide succinique dans quelques vins naturels selon la technique que nous avons décrite et que nous venons de vérifier.

Les résultats de ces mesures sont consignés dans le tableau ci-après :

Vin N°	1	2	3	4	5	6	7	8
Densité à 15°.....	0,9970	0,9967	0,9983	0,9937	0,9978	0,9963	0,9970	0,9970
Alcool par distillation	9,2	9,3	8,65	11	11	9,5	9,05	9,35
Extrait à 100° (en g/litre)	20,79	20,10	22,07	15,70	26,5	20,10	20,44	21,14
Acidité totale en g SO_4H_2 /litre .	5,19	4,12	5,24	4,41	5,29	4,21	4,12	4,60
Acidité volatile selon JAULMES ...	0,60	0,78	1,42	0,42	1,47	0,95	1,40	0,78
Acidité fixe	4,59	3,34	3,82	3,99	3,72	3,26	2,72	3,82
Acide succinique (en g/litre)	0,76	0,61	0,65	0,65	0,59	0,63	0,70	0,67

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Le dosage de l'acide succinique dans les vins et les boissons fermentées a été peu étudié jusqu'à présent et les procédés qui ont été indiqués n'ont ni l'exactitude ni la commodité nécessaires.

Cela peut s'expliquer par la faiblesse de la quantité de cet acide que l'on trouve dans les vins mais aussi parce qu'il n'est pas utilisé pour la recherche du mouillage ou du vinage. Son prix de vente étant très élevé, il n'a jamais été employé par des fraudeurs pour remonter l'acidité des vins mouillés. Nous avons pourtant cru utile d'apporter notre contribution à l'étude de ce composé car c'est un des produits de la fermentation alcoolique et sa connaissance pourrait permettre de différencier le vinage par l'alcool d'avec le sucrage. D'ailleurs, indépendamment de tout intérêt pratique immédiat, les problèmes analytiques que soulève son dosage présentent en eux-mêmes un intérêt évident.

Un procédé de dosage ne peut être basé que sur les propriétés les plus particulières et les plus spécifiques de l'élément que l'on veut doser. L'acide succinique qui, à notre connaissance, ne donne pas de réactions colorées sensibles et spécifiques, présente au contraire des propriétés physico-chimiques très particulières qui le différencient des autres acides œnologiques.

Ce sont :

sa résistance remarquable à l'oxydation,

sa solubilité dans l'éther,

l'insolubilité de ses sels d'argent, de baryum, etc.

Nous avons étudié en détail l'application de ces trois propriétés principales en vue de son dosage en rapprochant

les données de la théorie à la pratique analytique, de manière à reprendre par la base tous les termes de ce dosage. Cette étude systématique a été faite dans l'espoir d'établir un procédé aussi simple que possible.

1^o Il nous a paru complètement inutile de commencer par précipiter le succinate de baryum en même temps que les tartrate, malate comme le fait KUNZ. Cette suppression de la précipitation préalable simplifie considérablement la technique et augmente la précision de la méthode car elle supprime des causes d'erreur importantes.

2^o Nous avons essayé différents agents oxydants pour détruire les matières extractives du vin et en particulier les acides organiques fixes sans attaquer l'acide succinique. C'est ainsi que nous avons étudié successivement le mélange d'acide sulfurique et de permanganate de potassium, l'acide nitrique bouillant, l'eau oxygénée en milieu acide ou alcalin en présence ou non de catalyseur d'oxydation. L'eau oxygénée ne nous a pas donné de bons résultats car certaines substances extractives résistent très bien à son action et ce corps attaque assez facilement l'acide succinique; autrement dit c'est un mauvais agent différenciateur. L'acide nitrique serait déjà préférable car l'acide succinique résiste bien à cet agent oxydant, mais sa miscibilité relative avec l'éther rend son emploi difficile et complique son utilisation. Seul le mélange sulfopermanganique a donné une excellente destruction des matières extractives gênantes tout en respectant parfaitement l'acide succinique; l'acide sulfurique est beaucoup moins facilement entraîné par l'éther que l'acide nitrique et les produits de décomposition du permanganate de potassium ne sont pas trop gênants. Nous avons déterminé les conditions optima d'emploi de ce mélange. On doit employer 3 cm³ d'acide sulfurique pour 50 cm³ de vin préalablement amené à 25 pour chasser l'alcool et ajouter un excès (50 cm³ environ) de permanganate de potassium en solution saturée avant de commencer à chauffer.

3^o La présence d'acide sulfurique et de nombreux sels minéraux nous oblige à extraire par lavage à l'éther l'acide

succinique avant son dosage. Cette opération, si souvent pratiquée dans les laboratoires à l'aide d'ampoules à décantation, est rendue beaucoup plus aisée par l'emploi d'appareils appelés perforateurs dont un grand nombre de modèles ont été proposés. Nous avons étudié très en détail la théorie et la pratique de cette opération. Pour cela nous avons mesuré avec soin les coefficients de partage entre l'eau et l'éther des acides succinique, lactique, malique, citrique, tartrique, sulfurique, chlorhydrique et nitrique. Les valeurs numériques que nous avons obtenues s'accordent bien avec celles indiquées par certains auteurs mais se différencient nettement de celles données par BERTHELOT et d'autres auteurs. Nous pensons avoir expliqué ces divergences, en particulier par l'action de l'ionisation de ces acides en solution aqueuse.

La mesure du coefficient de partage de l'acide succinique entre l'eau et l'éther à différents pH nous a donné des résultats en accord étroit avec ceux prévus par la théorie, ce qui confirme indirectement les valeurs des constantes d'ionisation de cet acide indiquées dans les ouvrages.

Nous avons discuté théoriquement les conditions de l'entraînement de l'acide succinique à l'éther dans un appareil à marche continue et dans une ampoule à décantation. Cette discussion nous montre l'avantage de ces appareils sur les ampoules à décantation. Toutefois, confrontant la théorie aux données de nos expériences nous avons constaté que si durant cet entraînement il y a bien à chaque instant un rapport constant entre la concentration de l'acide succinique dans l'eau et la concentration de cet acide dans l'éther, ce rapport est nettement plus faible que lorsque l'équilibre physique des phases est réalisé. Nous avons alors essayé un nouvel appareil d'extraction continue dans lequel le contact des deux phases est réalisé d'une façon très intime; néanmoins, la complication entraînée par cet appareil n'est pas compensée par ses avantages réels.

Nous avons alors étudié le passage dans l'éther d'un grand nombre de substances se trouvant dans les vins ou pouvant

s'y trouver du fait des traitements chimiques qu'on lui fait subir en vue de détruire les matières extractives. Nous avons constaté que d'une façon générale presque tous les acides sont partiellement entraînés dans l'appareil à marche continue car leurs coefficients de partage ne sont pas infinis. Au contraire, les sucres et les sels ne sont pas du tout extraits, montrant l'absence de tout entraînement mécanique.

Différents essais ont été faits pour obtenir une extraction plus sélective de l'acide succinique par double barbotage, par neutralisation de l'acide minéral ou bien par précipitation de l'acide sulfurique. Ces essais n'ont malheureusement pas donné les résultats attendus car les complications pratiques qu'entraînent tous ces procédés n'étaient pas compensées par les avantages de la purification de l'acide succinique extrait.

4° Le dosage de l'acide succinique ainsi extrait ne pouvait donc se faire par acidimétrie, mais il peut être fait sans difficulté par argentimétrie. Nous avons mesuré tout d'abord par deux procédés différents, la solubilité du succinate d'argent, de manière à pouvoir étudier d'une façon théorique les conditions d'un dosage exact et nous avons alors entrepris l'étude de l'influence de différents facteurs : pH , dilution, grandeur de l'excès d'ion argent, temps de précipitation, température. Nous avons observé l'action fortement perturbatrice des sels étrangers qui ne donnent pourtant aucune réaction de double décomposition avec les sels d'argent ou avec les sels de l'acide succinique. Nous avons montré ainsi, qu'il est indispensable d'opérer la précipitation du succinate d'argent dans un milieu de pH compris entre 6,4 et 7,8, c'est-à-dire que l'acide succinique doit être préalablement saturé par une base. La température de la précipitation (à la température ordinaire tout au moins) n'a pratiquement pas d'influence. Il faut éviter une trop grande dilution sinon la précipitation serait incomplète : pour 30 mg d'acide succinique il ne faut pas dépasser 100 cm³ de volume final. Un excès suffisant de nitrate d'argent est

nécessaire, excès d'autant plus grand que la solution sera plus diluée. A la concentration limite ci-dessus, il faut employer une quantité de nitrate d'argent trois fois plus grande que celle qui est théoriquement nécessaire pour saturer l'acide succinique à doser.

Les sels neutres ont une action très importante au dessus d'une certaine concentration. C'est ainsi que l'acétate de sodium, le sulfate de sodium, le nitrate de sodium, le nitrate de potassium, le nitrate de baryum retardent ou même empêchent complètement la précipitation des sels d'argent. On peut arriver à compenser cette cause d'erreur en prolongeant considérablement la durée de la précipitation (7 jours au lieu de 15 minutes), en augmentant la concentration en ion argent, mais il vaut mieux éviter la présence d'une concentration appréciable en ces sels étrangers. C'est ainsi que le nitrate de sodium, dû à l'acide nitrique apporté par lavage à l'éther, est fortement gênant; au contraire la petite quantité d'acide sulfurique extrait par l'éther de lavage de la solution permanganique ne donne pas une quantité de sulfate de sodium qui soit gênante. L'addition en forte proportion d'acétate de sodium pour tamponner le milieu à un pH voisin de l'optimum indiqué doit être absolument proscrite.

Nous avons ainsi pu établir une technique de dosage de l'acide succinique qui a été amenée au maximum de simplification possible tout en donnant des résultats satisfaisants comme nous l'ont montré un certain nombre d'expériences faites soit sur des vins artificiels de composition connue, soit sur des vins naturels.

TABLE DES MATIÈRES

Avant-propos	7
Introduction	9

PREMIÈRE PARTIE

LES DIFFÉRENTES MÉTHODES DE DOSAGE DE L'ACIDE SUCCINIQUE

Méthodes basées sur la solubilité de l'acide succinique dans l'éther	13
Méthodes basées sur l'insolubilité du succinate de calcium...	14
Méthodes basées sur l'insolubilité du succinate de baryum...	15
Méthodes basées sur l'insolubilité des succinates de fer et de plomb	19
Méthode de Sémichon et Flanzky	20
Méthodes diverses	21
Conclusion	22

DEUXIÈME PARTIE

TRAVAUX PERSONNELS

CHAPITRE PREMIER

Le dosage argentimétrique de l'acide succinique

Réactif précipitant	28
Influence du pH sur la précipitation du succinate d'argent...	29
Solubilité et produit de solubilité du succinate d'argent.....	32
Influence de la dilution	35
— de la concentration en ion argent	38
— du temps de précipitation	39

Action perturbatrice de certains ions étrangers	40
Variation avec l'excès d'ion argent	43
— — la dilution	46
— — la durée de la précipitation	46
— — la température	47
Influence du gaz carbonique	47

CHAPITRE 2

**Étude de l'entraînement à l'éther en ampoule à décantation
et dans un appareil à marche continue**

A. — <i>Coefficient de partage</i>	52
Définition	52
Détermination	53
Travaux antérieurs	53
Technique adoptée	54
Coefficient de partage de l'acide succinique entre l'eau et l'éther	56
Variation avec la dilution	57
Variation avec l'acidité ionique	62
Coefficients de partage des acides fixes du vin	65
Coefficients de partage des acides nitrique, chlor- hydrique et sulfurique entre l'eau et l'éther	69
Conclusion	70
B. — <i>Etude théorique de l'extraction discontinue et continue des solutions aqueuses d'acide succinique</i>	72
Théorie de l'extraction en ampoule à décantation	72
Théorie de l'extraction continue	73
Appareil	76
Entraînement de l'acide succinique par l'éther	78
Entraînement en présence d'acide sulfurique	80
Entraînement avec admission de vapeur	82
Comparaison des diverses techniques d'entraînement	84

C. — <i>Extraction par l'éther des diverses substances contenues dans le vin</i>	85
Appareil	86
Entraînement des acides organiques du vin	87
Entraînement d'autres substances se trouvant dans le vin ou susceptibles d'y être ajoutées au cours du dosage de l'acide succinique	89
D. — <i>Recherche d'une méthode d'extraction spécifique de l'acide succinique en présence d'acides minéraux</i>	91
Double barbotage	92
Neutralisation de l'acidité minérale	92
Acidité nitrique	92
Acidité sulfurique	94
Neutralisation par le carbonate de calcium	95
Saturation ménagée par la soude	96
Extraction à pH convenable	96
Conclusion	97

CHAPITRE 3

Recherche d'une méthode d'oxydation différentielle

A. — <i>Acide nitrique</i>	100
Méthode de dosage	101
Action de l'acide nitrique bouillant sur l'acide succinique	102
B. — <i>Permanganate de potassium en milieu sulfurique</i>	104
Travaux antérieurs	104
Essais qualitatifs	106
Résistance de l'acide succinique au permanganate de potassium sulfurique	107
Technique	107
Résultats	108
Action du permanganate sur les autres acides fixes du vin	109

Influence du mode de destruction	III
Excès de permanganate de potassium	III
Mode d'introduction	III
Concentration de la solution oxydante	III
C. — <i>Eau oxygénée</i>	III
Essais préliminaires	III
Essais de différents acides et bases	III
Étude des catalyseurs en milieu alcalin	III
Étude des catalyseurs en milieu acide	III
Étude de la destruction en présence de chlorure ferrique	III
Essais qualitatifs sur le vin	III
En milieu sodique	III
En milieu sulfurique et en présence de chlorure ferrique (à chaud et à froid)	III
Essais quantitatifs	III
Conclusion	III

CHAPITRE 4

**Exposé d'une nouvelle méthode de dosage de l'acide
succinique dans les vins**

A. — Principe et technique	III
B. — <i>Vérification</i>	III
Résumé et conclusion	III

En ma qualité de censeur de tour, j'ai
lu la thèse ayant pour titre :

*Le dosage de l'acide succinique
dans les vins*

par M. Roger MARIGNAN.

Je pense que la Faculté peut en per-
mettre l'impression.

Montpellier, le 13 juillet 1944.

Le Professeur :
JAULMES.

Vu:

Montpellier, le 15 juillet 1944.

Le Doyen :
ASTRUC.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER:
Montpellier, le 15 juillet 1944.

Le Recteur :
E. BOUSSAGOL.

DEUXIÈME QUESTION

proposée par la Faculté

*Les progrès récents dans les
Transmutations artificielles*

